



ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

Titulación:

INGENIERO TÉCNICO INDUSTRIAL MECÁNICO

Título del proyecto:

ANÁLISIS DE IMAGEN SOBRE ACEROS AUSTENITICOS
CARBURIZADOS

DOCUMENTO

Iosu Mutilva Martínez de Morentin

Javier Fernández Carrasquilla

Pamplona, 18/04/2011



ÍNDICE

1	OBJETIVOS DEL PROYECTO FIN DE CARRERA	9
1.1	<i>SOLDADURA ENTRE MATERIALES ENVEJECIDOS</i>	9
1.2	<i>BENEFICIOS</i>	9
1.2.1	Menor tiempo improductivo	9
1.2.2	Previsión de éxito en soldadura	10
1.2.3	Previsión de recambios	10
2	INTRODUCCIÓN AL PROYECTO Y ESTADO DE LA CIENCIA	11
2.1	<i>SELECCIÓN DE LAS ALEACIONES</i>	11
2.1.1	Aleaciones seleccionadas y nomenclatura	11
2.1.2	Composiciones típicas	11
2.1.3	Intervalos de composición	12
2.2	CARACTERÍSTICAS GENERALES	13
2.2.1	Uso de las aleaciones	14
2.2.2	Proceso de fabricación	15
2.3	<i>PROCESOS PRODUCTIVOS</i>	18
2.3.1	Utilización de los tubos	18
2.3.2	Reformado	19
2.3.2.1	<i>Proceso</i>	20
2.3.3	Reducción directa	21
2.3.3.1	<i>Proceso</i>	25
2.3.3.2	<i>Terminología</i>	26
2.3.3.3	<i>Características de las aleaciones</i>	27
2.3.4	Hornos de craqueo de etileno	28
2.3.4.1	<i>Proceso</i>	28
2.3.4.2	<i>Características de las aleaciones</i>	30
2.4	<i>FENOMENOS DE DETERIORO</i>	30
2.4.1	Carburización	30
2.4.1.1	<i>Termodinámica de la carburización</i>	32
2.4.1.2	<i>Efecto de la carburización en las propiedades mecánicas</i>	35
2.4.2	Introducción a la termofluencia	36
2.4.2.1	<i>El efecto de termofluencia</i>	36
2.4.2.2	<i>Experimentos de termofluencia</i>	39
2.4.2.3	<i>Dirección de aplicación de la carga</i>	39
2.4.2.4	<i>El ambiente</i>	40
2.4.2.5	<i>Medición de la tensión</i>	41
2.4.2.6	<i>Las curvas de termofluencia</i>	42
2.5	<i>MÉTODOS DE ATAQUE QUÍMICO</i>	45
2.5.1	Introducción	45
2.5.2	Electroquímica de los ataques metalográficos	46
2.5.2.1	<i>Reacciones anódicas</i>	47
2.5.3	Técnicas metalográficas	51
2.5.3.1	<i>Inmersión</i>	51
2.5.3.2	<i>Réplica metalográfica</i>	52
2.5.3.3	<i>Ataques electrolíticos</i>	53
2.5.4	Clases de ataques	54
2.5.4.1	<i>Ataques para la delineación de la estructura general</i>	54
2.5.4.2	<i>Ataque de formación de película</i>	57
2.5.4.3	<i>Reactivos basados en solución de metabisulfito</i>	60



2.6	METALOGRAFÍA PARA ACEROS REFRACTARIOS.....	62
2.6.1	Delineación general	62
2.6.2	Formación de película	63
3	MÉTODO EXPERIMENTAL	65
3.1	ATAQUE QUÍMICO METALOGRÁFICO	65
3.1.1	Ataque sobre la austenita	65
3.1.1.1	Electrolítico mediante ácido oxálico (E407 #13).....	66
3.1.1.2	Ataque Beraha (E407 #212)	67
3.1.1.3	Ataque Beraha más cloruro de hierro (E407 #212+ FeCl ₃).....	68
3.1.1.4	Ataque Beraha más bifluoruro de amonio (E407 #212+ NH ₅ F ₂)	69
3.1.2	Ataque sobre los carburos	70
3.1.2.1	Murakami	70
3.1.2.2	Electrolítico con hidróxido de potasio	72
3.1.2.3	Electrolítico con hidróxido de amonio (E407 #102)	73
3.2	ENSAYOS REALIZADOS	74
3.2.1	Método de carburización	74
3.2.1.1	Introducción	74
3.2.1.2	Prácticas de carburización.....	74
3.2.2	Elección de método de carburización.....	76
3.2.3	Preparación metalográfica	80
3.2.3.1	Utilización de las muestras metalográficas	80
3.2.3.2	Obtención de las muestras.....	80
3.2.3.3	Preparación de las muestras	80
3.2.3.4	Observación de las muestras	81
4	RESULTADOS	82
4.1	ANÁLISIS MEDIANTE SOFTWARE.....	82
4.1.1	Ataques metalográficos analizados	84
4.1.1.1	Ataques electrolítico con ácido oxálico	84
4.1.1.2	Ataque Murakami	87
4.1.1.3	Ataque electrolítico con ácido nítrico	89
4.1.1.4	Ataque Beraha	90
4.1.1.5	Ataque Marble	98
4.1.1.6	Ataque electrolítico de hidróxido de amonio	99
4.1.1.7	Ataque electrolítico de hidróxido de potasio.....	100
4.1.1.8	Evaluación del ataque electrolítico de hidróxido de potasio (1N) ...	103
4.2	ANÁLISIS MANUAL.....	107
4.2.1	Elección de valores.....	107
4.2.1.1	Micrografía con carburos primarios.....	107
4.2.1.2	Micrografía con carburos primarios y secundarios	110
4.2.2	Procedimiento.....	111
5	DISCUSIÓN.....	113
5.1	ELECTROLÍTICO CON ÁCIDO OXÁLICO.....	113
5.2	BERAHA	114
5.3	ATAQUE BERAHA MÁS CLORURO DE HIERRO.....	116
5.4	ATAQUE BERAHA MÁS BIFLUORURO DE AMONIO	117
5.5	ATAQUE MURAKAMI	118
5.6	ELECTROLÍTICO CON HIDRÓXIDO DE POTASIO	119
5.7	ELECTROLÍTICO CON HIDRÓXIDO DE AMONIO	121
5.8	ELECCIÓN DEL ATAQUE METALOGRÁFICO	122



5.9	<i>DETERMINACIÓN DE CONDICIONES DE ATAQUE</i>	123
5.9.1	Voltaje	123
5.9.2	Concentración	124
5.9.3	Tiempo	124
5.10	<i>ELECCIÓN DE SOFTWARE DE ANALISIS</i>	126
6	CONCLUSIONES	128
7	CONTINUIDAD DEL PROYECTO	129
8	BIBLIOGRAFÍA	130
8.1	LIBROS	130
8.2	ARTICULOS	130
8.3	NORMAS	130



Imagen 1 Carga de materia prima.....	15
Imagen 2 Sangrado de horno	15
Imagen 3 Vista de maquina horizontal desde el horno.....	16
Imagen 4 Vertido de cuchara en molde	17
Imagen 5 Horno de reformado.....	19
Imagen 6 Proceso de reducción directa	21
Imagen 7 Reformador de reducción directa	22
Imagen 8 Unidad reductora de reducción directa.....	22
Imagen 9 Proceso de reducción directa HyL.....	23
Imagen 10 Proceso MIDREX.....	24
Imagen 11 Pellets	26
Imagen 12 Mineral de hierro	26
Imagen 13 Horno de etileno	29
Imagen 15	33
Imagen 16	33
Imagen 17	34
Imagen 18 Termofluencia a baja y a alta temperatura de un material bajo una tensión mecánica constante.....	36
Imagen 19 Termofluencia a elevada temperatura en un material en función de la tensión, donde el tiempo a la rotura es t_i para una tensión σ_i	38
Imagen 20 Disposición típica de extensómetro con barras para ensayos de termofluencia a alta temperatura.....	41
Imagen 21 Variación de la termofluencia y del ratio de la termofluencia con el tiempo.....	42
Imagen 22	43
Imagen 23 Ilustración de ataque.....	46
Imagen 24 Esquema de energía libre.....	47
Imagen 25 Curvas de polarización anódica.....	48
Imagen 26 Esquema de método electrolítico.....	53
Imagen 27 Ataque de delineación de la estructura	54
Imagen 28 Esquema difracción de la luz.....	57
Imagen 29 Esquema difracción de la luz.....	58
Imagen 30 Espectro de la luz.....	58
Imagen 31 Beraha.....	60
Imagen 32 Beraha más adición de Bifluoruro de amonio	61
Imagen 33 HTE Ataque electrolítico con ácido oxálico 10% 3V	66
Imagen 34 G4852 Micro Ataque Beraha 0.6g metabisulfito de potasio	67
Imagen 35 G4852 Micro Ataque Beraha 0.6g metabisulfito de potasio + 1g de cloruro de hierro.....	68
Imagen 36 ET45 Micro 1g $K_2S_2O_5$ + 1.5 g $FeCl_3$ + 2g NH_4F_2	69
Imagen 37 G852 Micro 10g $K_3Fe(CN)_6$ + 10g KOH +100ml H_2O	70
Imagen 38 Diagrama de Kegley sobre el ataque Murakami a temperatura ambiente....	71
Imagen 39 ET45 Micro 1.8 V Disolución 1N	72
Imagen 40 G 4852 Micro 5.8 V Disolución 3% NH_4OH	73
Imagen 41 Vista ensayo carburización con ciclo finalizado	76
Imagen 42 Localización de la zona de extracción de viruta.....	78
Imagen 43 Cuadro de definición de fases.....	82
Imagen 44 HTE Concentración 5%, 3V, 5s	84
Imagen 45 HTE Concentración 5%, 3V, 10s	84



Imagen 46 HTE Concentración 5%, 2V, 15 s	84
Imagen 47 HTE Concentración 5%, 2V, 25 s	84
Imagen 48 HTE Concentración 5%, 4V, 10 s	85
Imagen 49 HTE Concentración 5%, 4V, 60 s	85
Imagen 50 HTE Concentración 5%, 6V, 60 s	85
Imagen 51 HTE Concentración 10%, 7V, 60 s	85
Imagen 52 HTE Concentración 5%, 6V, 5 s	85
Imagen 53 HTE Concentración 5%, 6V, 10 s	85
Imagen 54 Contraste de fases con ataque de ácido oxálico	86
Imagen 55 G4852M 10g $K_3Fe(CN)_6$ + 10g KOH 25°C 60s	87
Imagen 56 G4852M 10g $K_3Fe(CN)_6$ + 10g KOH 25°C 60s	87
Imagen 57 G4852M 30g $K_3Fe(CN)_6$ + 30g KOH 100°C 60s	87
Imagen 58 G4852M 30g $K_3Fe(CN)_6$ + 30g KOH 100°C 60s	87
Imagen 59 G4852M 30g $K_3Fe(CN)_6$ + 30g KOH 100°C 60s	88
Imagen 60 G4852M Concentración 50% 8V 60s	89
Imagen 61 HTE Concentración 50% 8V 60s	89
Imagen 62 HTE Concentración 50% 8V 60s	89
Imagen 63 HTE Concentración 50% 8V 60s	89
Imagen 64 G4852M 0,4g Metabisulfito de Potasio, Concentración de 33% HCl 60s ..	90
Imagen 65 G4852M 0,4g Metabisulfito de Potasio, Concentración de 33% HCl 75s ..	90
Imagen 66 G4852M 0,6g Metabisulfito de Potasio, Concentración de 33% HCl 60s ...	90
Imagen 67 G4852M 1g Metabisulfito de Potasio, Concentración de 33% HCl 60s	90
Imagen 68 G4852M 1g Metabisulfito de Potasio, Concentración 33% HCl 45s	91
Imagen 69 G4852M 0,4g Metabisulfito de Potasio, Concentración 33% HCl 40s	91
Imagen 70 G4852M 0,4g Metabisulfito de Potasio, Concentración 33% HCl 60s	91
Imagen 71 G4852M 0,4g Metabisulfito de Potasio, Concentración 33% HCl 30s	91
Imagen 72 G4852M 1g Metabisulfito de Potasio, Concentración 33% HCl 40s	91
Imagen 73 G4852M 1g Metabisulfito de Potasio, Concentración 33% HCl 40s	91
Imagen 74 G4852M 1g Metabisulfito de Potasio, Concentración 33% HCl 40s	92
Imagen 75 G4852M 1g Metabisulfito de Potasio, Concentración 33% HCl 180s	92
Imagen 76 G4852M 1g Metabisulfito de Potasio, Concentración 33% HCl 300s	92
Imagen 77 G4852M 1g Metabisulfito de Potasio, Concentración 33% HCl 300s ...	92
Imagen 78 G4852M 1g Metabisulfito de Potasio, Concentración 33% HCl + 1g $FeCl_3$ 240s	92
Imagen 79 ET45M 1g Metabisulfito de Potasio, Concentración 33% HCl + 1,5g $FeCl_3$ 360s	92
Imagen 80 ET45M 2g Metabisulfito de Potasio, Concentración 33% HCl + 1,5g $FeCl_3$ 300s	93
Imagen 81 ET45M 2g Metabisulfito de Potasio, Concentración 50% HCl + 1g $FeCl_3$ 300s	93
Imagen 82 ET45M 2g Metabisulfito de Potasio, Concentración 50% HCl + 1g $FeCl_3$ 300s	93
Imagen 83 ET45M 5g Metabisulfito de Potasio, Concentración 50% HCl + 1g $FeCl_3$ 600s	93
Imagen 84 ET45M 5g Metabisulfito de Potasio, Concentración 50% HCl + 1g $FeCl_3$ 360s	93
Imagen 85 ET45M 5g Metabisulfito de Potasio, Concentración 66% HCl + 1g $FeCl_3$ 300s	93



Imagen 86 ET45M 3g Metabisulfito de Potasio, Concentración 66% HCl + 1g FeCl ₃ 600s.....	94
Imagen 87 ET45M 3g Metabisulfito de Potasio, Concentración 66% HCl + 1g FeCl ₃ 600s.....	94
Imagen 88 ET45M 3g Metabisulfito de Potasio, Concentración 66% HCl + 2.5g FeCl ₃ 300s.....	94
Imagen 89 ET45M 3g Metabisulfito de Potasio, Concentración 66% HCl + 2.5g FeCl ₃ 240s.....	94
Imagen 90 ET45M 3g Metabisulfito de Potasio, Concentración 50% HCl +3g FeCl ₃ ..	94
Imagen 91 ET45M 3g Metabisulfito de Potasio, Concentración 50% HCl +3g FeCl ₃ 300s.....	94
Imagen 92 ET45M 3g Metabisulfito de Potasio, Concentración 50% HCl + 4g FeCl ₃ 300s.....	95
Imagen 93 ET45M 4g Metabisulfito de Potasio, Concentración 50% HCl + 4g FeCl ₃ 180s.....	95
Imagen 94 ET45M 3g Metabisulfito de Potasio, Concentración 50% HCl + 3g FeCl ₃ 300s.....	95
Imagen 95 ET45M 1g Metabisulfito de Potasio, Concentración 33% HCl + 1.5g FeCl ₃ 300s + 2g Bifluoruro de Amonio.....	95
Imagen 96 ET45M 1g Metabisulfito de Potasio, Concentración 33% HCl + 1.5g FeCl ₃ 300s + 2g Bifluoruro de Amonio.....	95
Imagen 97 Contraste de fases con ataque Beraha.....	96
Imagen 98 Contraste de fases con ataque Beraha + Cloruro de hierro	96
Imagen 99 Contraste de fases con ataque Beraha+ Bifluoruro de amonio.....	97
Imagen 100 G4852M 15g Sulfato de Cobre, Concentración de 50% HCl 90s.....	98
Imagen 101 ET45M 15g Sulfato de Cobre, Concentración de 50% HCl 60s.....	98
Imagen 102 HTE Concentración 3% 6V 60s	99
Imagen 103 G4852M Concentración 3% 6V 60s.....	99
Imagen 104 Contraste de fases con ataque electrolítico en disolución de hidróxido de amonio	99
Imagen 105 HTE 1N 1.8V 40s	100
Imagen 106 ET45LC 1N 1.8V 30s.....	100
Imagen 107 ET45M 1N 1.8V 50s	100
Imagen 108 G4852M 0.5N 1.8V 50s	100
Imagen 109 Contraste de fases con ataque electrolítico en disolución de hidróxido de potasio.....	101
Imagen 110 Contraste de fases con ataque electrolítico en disolución de hidróxido de potasio.....	101
Imagen 111 Contraste de fases con ataque electrolítico en disolución de hidróxido de potasio.....	102
Imagen 112 Contraste de fases con ataque electrolítico en disolución de hidróxido de potasio.....	102
Imagen 113 ET45M electrolítico en hidróxido de potasio 1N	103
Imagen 114 Imagen SEM ET45M.....	103
Imagen 115 Imagen SEM ET45M.....	104
Imagen 116 Imagen SEM ET45M.....	105
Imagen 117 Mapeo EDX sobre la aleación ET45M.....	106
Imagen 118 Comparativa entre conteo de área de forma manual y conteo de forma automática ET45LC.....	108



Imagen 119 Comparativa entre conteo de área de forma manual y conteo de forma automática ET45LC.....	109
Imagen 120 Comparativa entre conteo de área de forma manual y conteo de forma automática G4852M	110
Imagen 121 Cálculo manual de carburos primarios	110
Imagen 122 Cálculo manual de carburos secundarios.....	110
Imagen 123 Ataque Beraha, vista en detalle de carburos primarios	115
Imagen 124 Gráfica de contenido superficial en Cromo	115
Imagen 125 Ataque Beraha, Vista en detalle de dos granos	116
Imagen 126 Ataque Beraha+Bifluoruro de amonio. Vista de los granos.....	117
Imagen 127 ET45Micro 60s 1.8V Disolución 1N.....	119
Imagen 128 HTE 70s 1.8V Disolución 1N.....	120
Imagen 129 G4852M electrolítico de hidróxido de amonio de 60s 6V Disolución 3%	121
Imagen 130 G4852M electrolítico de hidróxido de amonio de 300s 6V Disolución 3%	121
Imagen 131 G4852M Ataque Beraha, Diferenciación de color en función de la orientación cristalográfica	122
Imagen 132 HTE 10% Ácido oxálico 6V 6 segundos.....	123
Imagen 133 Ataque electrolítico en disolución de hidróxido de amonio	124
Imagen 134 Módulo de análisis de partículas	126
Imagen 135 Análisis de imagen HTE.....	127



OBJETIVOS DEL PROYECTO FIN DE CARRERA

Este proyecto está enmarcado en una investigación que tiene como fin la determinación de la viabilidad de soldadura sobre materiales envejecidos.

El trabajo tiene como objetivo la investigación de varios ataques metalográficos de tinción de color para generar contrastes entre fases sobre aceros austeníticos carburizados. El ataque metalográfico obtenido debe posibilitar la diferenciación de fases. El fin de esta diferenciación es conocer cuantitativamente el área de carburos presentes en una muestra. A lo largo del proyecto se utilizarán los programas de análisis de imagen “Analysys Docu” y “Image J”.

Los aceros austeníticos utilizados en este trabajo se obtienen por proceso de fundición centrífuga y se utilizan en plantas petroquímicas, siderúrgicas y de fertilizantes. El rango de temperatura de servicio de estos materiales se encuentra entre 900 y 1100 °C, temperaturas en las que se puede producir la difusión de carbono.

1.1 SOLDADURA ENTRE MATERIALES ENVEJECIDOS

La principal causa de fallo dentro de los hornos de craqueo de etileno es la carburización. La carburización es un proceso de deterioro caracterizado por la penetración de carbono al material, modificando su morfología y aumentando el tamaño de carburos de cromo. El aumento de cantidad de carbono en el tubo por encima de un 1.5 % imposibilita la soldadura en materiales envejecidos, debido a la pérdida de ductilidad que implica el elevado porcentaje de carbono.

Actualmente, la caracterización de un material carburizado se realiza mecanizando capas a diferentes espesores y utilizando espectroscopia infrarroja para determinar el porcentaje en masa de carbono en las capas analizadas. Este es un proceso lento, costoso, y requiere de equipamiento analítico específico. Este procedimiento no es eficiente cuando solo es necesario tener una idea aproximada del contenido en carbono de la muestra o cuando es necesaria una rápida respuesta.

Actualmente el aumento de tamaño del volumen de los carburos es observable pero no cuantificable. El ataque metalográfico desarrollado permitirá cuantificar el tamaño de carburo mediante software de análisis de imagen y correlacionarlo con la cantidad de carbono contenido en la aleación.

1.2 BENEFICIOS

1.2.1 Menor tiempo improductivo

La correlación entre el área constituida por carburos y la cantidad de carbono contenido permitirá conocer de forma estimativa la cantidad de carbono que contiene un material en un breve margen de tiempo observando el tamaño de los carburos. Facilitando de esta manera conocer si el material es soldable, o si por contra debe sustituirse, permitiendo una puesta en marcha de la planta más rápida de modo que se generen menos pérdidas por falta de productividad.



Mediante la determinación de un método de caracterización de la carburización no será necesario el análisis de las muestras en centro especializado, puesto que mediante microscopia óptica y con un ataque metalográfico que genere un contraste entre carburos y matriz será suficiente.

1.2.2 Previsión de éxito en soldadura

Con la determinación del porcentaje en masa de carbono previo a la realización del proceso de soldadura, se pueden prever las dificultades que se pueden presentar y de esta forma seleccionar el método de soldadura acorde con la degradación observada.

Una soldadura sobre material envejecido puede generar la aparición de fisuras sobre material base, dificultando y retrasando la puesta en marcha de la planta. Plazos amplios de tiempo en plantas sin producción generan pérdidas económicas elevadas.

El conocimiento del contenido de carbono permitirá adoptar medidas para facilitar la soldabilidad en materiales envejecidos, como la redisolución de carburos secundarios, realización de “buttering” o la recomendación del cambio de material si el contenido en carbono es alto.

1.2.3 Previsión de recambios

A diferencia del alargamiento por termofluencia, el proceso de carburización no se percibe de la misma forma mientras se encuentra en operación. El alargamiento por termofluencia se puede estimar mediante ensayos no destructivos, debido a que la observación del aumento en el diámetro de los tubos es un indicador claro de la existencia de daño por termofluencia. La única forma no destructiva de observar si el material se encuentra carburizado es determinar su respuesta magnética. El material en estado bruto de colada es austenítico y completamente amagnético. La carburización promueve cambios en la respuesta magnética del material. El principal inconveniente de este análisis es su falta de correlación con el contenido de carbono puesto que puede estar afectado por otros fenómenos de degradación.

Caracterizar el material carburizado mediante un análisis de la variación de su volumen en carburos requiere una mínima cantidad de material envejecido necesario y un breve tiempo para obtener un valor de carbono absorbido por la aleación. La mínima necesidad de instrumental requerida para la realización de este método lo convierte en una forma eficaz de control de este fenómeno de deterioro y así poder determinar el estado general de los tubos y prever su sustitución de una manera rápida, sencilla y fiable.

INTRODUCCIÓN AL PROYECTO Y ESTADO DE LA CIENCIA

1.3 SELECCIÓN DE LAS ALEACIONES

1.3.1 Aleaciones seleccionadas y nomenclatura

Las aleaciones seleccionadas son las siguientes G 4852Micro, ET45 Micro, ET45 LC y HTE.

La aleación denominada G 4852M corresponde a la aleación Centralloy G 4852 Micro; GX40NiCrNb35-25.

La aleación denominada ET45LC corresponde a la aleación Centralloy ET45 LC; GX10NiCrNb45-35.

La aleación denominada ET45 Micro corresponde a la aleación Centralloy ET45 Micro; GX45NiCrNb45-35.

La aleación denominada HTE corresponde a la aleación Centralloy HTE; GX50NiCrAl43-30.

1.3.2 Composiciones típicas

A continuación se muestra la tabla de composiciones más típicas que se utilizan en este tipo de aceros.

	G4852M	ET45LC	ET45M	HTE
C	0.40	0.10	0.45	0.50
Si	1.50	1.00	1.00	2.00
Mn	1.50	1.00	1.00	1.50
Cr	25.00	35.00	35.00	30.00
Ni	35.00	45.00	45.00	43.00
Nb	1.00	1.00	1.00	1.00
W	-	-	-	-
Mo	-	-	-	-
Fe	36.00	16.00	16.00	22.00

Tabla 1 Composiciones Típicas



1.3.3 Intervalos de composición

En la tabla inferior se indican los intervalos de composición química de las aleaciones seleccionadas.

	G4852M		ET45LC		ET45M		HTE	
	MIN	MAX	MIN	MAX	MIN	MAX	MIN	MAX
C	0.40	0.50	0.05	0.15	0.40	0.50	0.40	0.60
Si	1.50	2.20	0.50	2.00	1.00	2.00		2.00
Mn		1.50	0.50	1.50	0.50	1.50		1.50
Cr	24.0	27.0	33.0	36.0	33.0	37.0	28.0	33.0
Al							3.00	6.00
Ni	33.0	36.0	44.0	49.0	44.0	49.0	40.0	46.0
Nb	0.50	1.50	0.50	1.50	0.50	1.50	0.50	1.50
W		0.6						
Mo								0.50
Ti		0.30		0.30		0.30		0.30
P		0.03		0.03		0.03		0.03
S		0.03		0.03		0.03		0.03

Tabla 2 Intervalos de composición

1.4 CARACTERÍSTICAS GENERALES

En la siguiente tabla se puede observar una comparación de los materiales seleccionados para el estudio respecto a la aleación G4852 M. Las características comparativas en este estudio van a ser:

Resistencia a la carburización: Esta resistencia esta determinada por el contenido en Cr, Ni y Al. La capacidad de un material de impedir la difusión de carbono a su interior es debida a la formación de una capa de óxido de Cr o Al. Un contenido en níquel alto dificulta la difusión de carbono una vez ha superado la barrera de óxido.

Resistencia a Termofluencia: La mejora en las capacidades de termofluencia viene definida por el aumento en el contenido de carbono y el contenido de microaleantes que dificulten la aparición de huecos.

Ductilidad después del envejecimiento: Según el paso de los ciclos productivos, los materiales van perdiendo su ductilidad, esto conlleva que en un momento determinado los materiales no sean capaces de poder soportar un cambio brusco de temperaturas y como consecuencia se produzca la rotura del material. Estos cambios bruscos se producen como consecuencia de una parada de producción, que puede ser prevista o como parada de emergencia.

Un contenido bajo de carbono mejora la ductilidad en los materiales.

Aleación	Resistencia a la carburización	Resistencia a Termofluencia	Ductilidad después del envejecimiento
ET45 LC	++	-	+
ET45M	++	=	=
HTE	+++	=	=

Tabla 3 Comparativa de propiedades respecto G 4852

En la tabla observamos como las aleaciones ET45 LC y ET45M tienen una mejor resistencia frente a la carburización que el G 4852 M, esto se debe a su mayor cantidad de cromo. Este aumento de cromo garantiza la formación de óxido de cromo durante más tiempo, que actúe de barrera contra la carburización del material. El aumento del níquel dificulta la difusión del carbono una vez el material comienza a carburizarse. La aleación HTE es la que mayor resistencia posee, esto se debe a la adición de aluminio de un 6%. Este aluminio forma una capa de óxido protector por debajo de la protección de la capa de óxido de cromo. Esta capa asegura una mayor resistencia de la aleación frente a temperaturas superiores de 1100 °C, donde la capa de óxido de cromo no es estable.

La resistencia a termofluencia esta determinada por el contenido de carbono y el de microaleantes, como consecuencia de este aumento se produce una mayor precipitación de carburos que protegen al material de los daños ocasionados por efecto de la termofluencia. En la tabla se observa como la aleación ET45LC tiene una capacidad inferior a la resistencia a termofluencia, que en la aleación G 4852M, esto se debe a que su contenido en carbono es cuatro veces inferior a este.



La ductilidad después del envejecimiento en el caso de los materiales con alto contenido de carbono en carbono es similar, en cambio la aleación ET45LC, aleación con bajo contenido en carbono, comparativamente con el G 4852 M tiene una mejor ductilidad, propiedad necesaria para la localización en la que se encuentra la aleación dentro del horno, donde sufre grandes esfuerzos mecánicos.

1.4.1 Uso de las aleaciones

Las aleaciones estudiadas se utilizan en los diseños de hornos para la industria petroquímica y para la industria de etileno. En la industria de etileno la temperatura de proceso es superior a la industria petroquímica, factor que acelera los fenómenos de corrosión y por el cual las aleaciones deben ser más resistentes. Además también se utiliza en el montaje HyL de reducción directa de mineral de hierro en montajes tipo “coil”.

La aleación ET45 LC debido a su bajo contenido le confiere unas propiedades de ductilidad superiores al resto de las aleaciones estudiadas. Esta aleación se diseña para la zona de tránsito entre el interior del horno y el exterior, es por este motivo que se necesita un material que soporte cambios bruscos de temperatura.

Las aleaciones con alto contenido en carbono tienen una mejor resistencia frente a la termofluencia. La localización de estas aleaciones se encuentra íntegramente en el interior del horno. En hornos de craqueo de etileno las últimas secciones, o últimos pases, antes de la salida del gas de proceso fuera del horno son las zonas de mayor temperatura. En estas zonas los problemas de carburización y termofluencia se acentúan. Actualmente se recomienda la colocación de la aleación con mayor resistencia a la carburización (HTE), como última sección dentro del horno. Los pases anteriores a este, van disminuyendo su temperatura progresivamente, por que es habitual un montaje de un horno con tres aleaciones distintas. Una primera con material G 4852M, una intermedia con ET45M y el último pase en HTE.

1.4.2 Proceso de fabricación

Las cargas de los hornos se calculan con la cantidad necesaria de materias primas para cada aleación a fabricar. Esta materia prima se introduce en hornos de inducción. Se controla la temperatura del horno mediante medición puntual con termopares para comprobar la temperatura de caldo. Cuando esta temperatura ha llegado a la exigida en la hoja de proceso se encuentran fundidas todas las materias primas. A continuación se sangra el horno sobre la cuchara. Esta cuchara se dirige a la máquina centrifugadora donde se encuentra el molde.



Imagen 1 Carga de materia prima



Imagen 2 Sangrado de horno

Existen dos tipos de máquinas centrifugadoras, horizontales y verticales en las que el molde o coquilla se coloca de forma horizontal o vertical. El proceso de fabricación

típico es en horizontal, donde se produce la fabricación de tubos. La maquina vertical se usa generalmente para fabricación de piezas pequeñas de menor tamaño con geometría de revolución como reducciones o bridas.



Imagen 3 Vista de maquina horizontal desde el horno

En el momento del verter la cuchara sobre el molde, este debe tener una velocidad de giro y una temperatura para el control de la solidificación. El caldo es vertido de la cuchara al molde con la ayuda de un embudo. En este momento, el caldo se encuentra girando sobre la pared del molde debido a la fuerza centrípeta bajo fuerzas de 100g o superiores. El efecto sobre el acero de estas elevadas fuerzas produce solidificación direccional y aseguran una fundición limpia y densa.



Imagen 4 Vertido de cuchara en molde

Cualquier porosidad debida a mermas queda confinada en un estrecho margen del diámetro interior del tubo. Esta porosidad y óxidos formados en el proceso son eliminados mediante el mecanizado interior del tubo o barrenado. Este mecanizado tiene el beneficio adicional de asegurar una superficie interior lisa, lo cual mejora la resistencia a la corrosión y aumenta el rendimiento térmico, además de consideraciones sobre el peso del tubo. La superficie exterior del tubo suele quedar con la rugosidad que le confiere el proceso de fabricación ya que no suele ser necesario su mecanizado dado que la textura característica del proceso de fundición mejora la eficiencia de la transmisión de calor en los hornos.

Las piezas de fundición estática se requieren como soportes, láminas y piezas de diferentes formas, necesarias para la construcción de hornos o serpentines de hornos.

Además de la carga estática a la que se someten los tubos debida al propio peso del tubo y al de las sustancias de su interior, también hay una carga química adicional debida a la atmósfera que crea el gas del horno a su alrededor. Esta puede conducir a que se produzca un deterioro por efecto del azufre, del nitrógeno o de las cenizas del combustible dependiendo de la temperatura de operación y del combustible utilizado.

La reducción del espesor del tubo es un camino a seguir, no sólo por consideraciones de tipo económico sino también en vista a conseguir un mayor rendimiento en la transferencia de calor del tubo. Además, el menor espesor de pared revierte en la disminución de la diferencia de temperaturas entre el exterior y el interior, siendo esto beneficioso en la reducción de la carga térmica y en consecuencia de la tensión que soporta el material. Como consecuencia de esto, los espesores de los tubos no deben exceder los 20mm. En años anteriores la tendencia para los espesores de pared de los tubos se movía en el rango de 13 a 18mm.



1.5 PROCESOS PRODUCTIVOS

1.5.1 Utilización de los tubos

El rango de temperatura de interés para componentes que trabajan bajo presión en la industria petroquímica se sitúa entre los 900°C y los 1200°C. Los requisitos típicos en este tipo de materiales son una adecuada resistencia, una estructura estable, buena maquinabilidad y soldabilidad incluso después de años de servicio, disponibilidad en formas y tamaños y no excesivamente caros.

En la industria petroquímica los aceros de alta aleación y resistentes a elevadas temperaturas se utilizan en la fabricación de tubos de fundición centrífuga y en piezas de fundición estática.

Los tubos de fundición centrífuga se utilizan en:

- a) Proceso de reformado con vapor, donde se consigue el reformado catalítico de los hidrocarburos. Los hidrocarburos circulan en el tubo junto con vapor en una proporción 1:3 con lo que normalmente los tubos trabajan en una atmósfera oxidante y por tanto, solamente se puede producir un insignificante cambio por decarburización en la superficie interior del tubo. En estos tubos el criterio de diseño es la tensión ya que el efecto de la termofluencia puede conducir a la ruptura del tubo.
- b) Proceso de craqueo con vapor, en el cual las moléculas de hidrocarburos son fraccionadas. El proceso se lleva a cabo con vapor en una relación 1:0,5. El material es sometido a una fuerte acción de carburización debida a la elevada actividad del carbono durante el proceso de craqueo. De esta forma, el criterio de diseño para este tipo de tubos es la resistencia a la carburización.
- c) Proceso de reducción directa del mineral de hierro, donde se produce la reducción de los óxidos de hierro que forman los minerales ferrosos en presencia de gases reductores como CO y H₂ y un agente catalizador. La temperatura de proceso de estos tubos suele rondar los 1100°C. Los tubos de este tipo de instalaciones están operando en atmósferas con gran actividad de carbono y la carburización es un efecto de gran importancia.

1.5.2 Reformado

En el proceso de reformado la materia prima es el gas natural, principalmente compuesto por metano (CH_4).

Los productos obtenidos en este proceso son principalmente:

Hidrógeno (H_2), para el refinado de la nafta y diferentes productos del craqueo del petróleo, como gasolinas y diferentes combustibles. Por ejemplo para la extracción de azufre de la gasolina.

Amoniaco (NH_3), para el uso en la industria de los fertilizantes.

Metanol, para uso en industria química en general para obtención de pinturas, plásticos etc.

En general, las empresas dedicadas a este tipo de industria como refinerías, de fertilizantes, de obtención de metanol etc., tienen hornos para la obtención de estos productos para posteriormente utilizarlos como materias primas en su proceso productivo.

Los montajes típicos son en forma de arpa como puede observarse en la siguiente figura, en la que todos los tubos cuelgan verticalmente. Estos conjuntos se sitúan en el interior del horno con la entrada de gas natural en la parte superior del tubo y la salida de los productos de la reacción en la parte inferior.

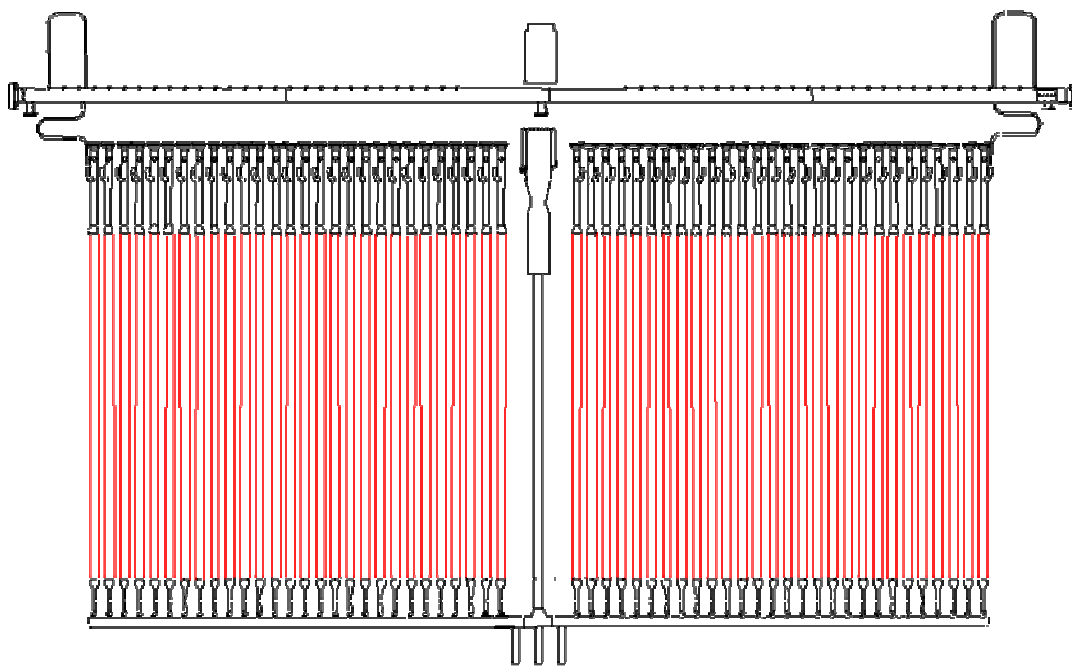
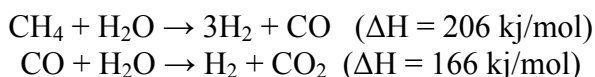


Imagen 5 Horno de reformado



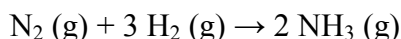
1.5.2.1 Proceso

Dentro del horno reformador se disponen los tubos por donde circula el metano y vapor de agua que son calentados a alta temperatura en la presencia de un catalizador contenido en el interior del tubo. Se producen las siguientes reacciones de reformación:



Reacciones fuertemente endotérmicas. Estas reacciones tienen lugar a temperaturas superiores a 800 °C y elevada presión. Están catalizadas por níquel favoreciendo la formación de H₂

Para el proceso de formación de amoníaco se parte del hidrogeno que pasa a un segundo reformador donde se mezcla con una corriente de aire, de esta manera aportamos el N₂ necesario para el gas de síntesis estequiométrico N₂ + 3H₂. Se eliminan traza de CO y CO₂ y a continuación el gas se comprime a la presión de 200 atm. En estas condiciones se produce sobre un lecho catalítico de hierro la reacción:



Actualmente, todo el metanol producido mundialmente se sintetiza mediante un proceso catalítico a partir de monóxido de carbono e hidrógeno. Esta reacción emplea altas temperaturas y presiones, y necesita reactores industriales:



1.5.3 Reducción directa

Todo parece indicar que el alto horno está viviendo su ocaso. La competencia ha forzado a las plantas acereras integradas a crecer, a buscar la producción en gran escala. Su tamaño, ahora con capacidad de producir de 5000 a 10000 toneladas, de arrabio por día, las ha hecho muy vulnerables. Estas plantas no pueden detener su operación ya que esto provoca sufrir enormes pérdidas económicas o daños irreversibles. En forma sumamente onerosa han tenido que enfrentar problemas de liquidez financiera, de abastecimiento confiable, de materias primas y de continuidad en la relación laboral.

El suministro de coque es un problema mayor. Durante más de 250 años la industria siderúrgica ha consumido cantidades colosales de carbón mineral. Naturalmente, los mejores yacimientos de carbón se han agotado. El coque es ahora escaso, caro y de baja calidad.

Durante muchos años los metalurgistas han cuestionado la forma indirecta de obtener el acero produciendo primero el arrabio en los altos hornos. ¿Por qué no sacar directamente el oxígeno del mineral de hierro y obtener el hierro esponja como en la antigüedad?

En el siglo pasado se propusieron y patentaron muchos métodos para reducir (desoxidar) a los minerales de hierro directamente en el estado sólido. Se sugería el uso de mezclas de gases de hidrógeno, monóxido de carbono o hidrocarburos, por su alto poder desoxidante. Varios de esos métodos eran técnicamente muy razonables pero ninguno de ellos fue capaz de competir económicamente con el alto horno. En los años cincuenta de este siglo resurgió el interés en muchos países por el desarrollo de tecnologías para producir hierro esponja. Un gran impulso salió de México, donde la compañía HyLSA fue pionera de un proceso de reducción directa muy revolucionario. En 1957 HyLSA abrió su primera planta en Monterrey. Veinte años después el proceso HyL se había extendido por todo el mundo y se habían construido plantas en Venezuela, Brasil, Zambia, Irak, Irán e Indonesia, aparte de las seis plantas en México, con capacidad superior a diez millones de toneladas anuales.

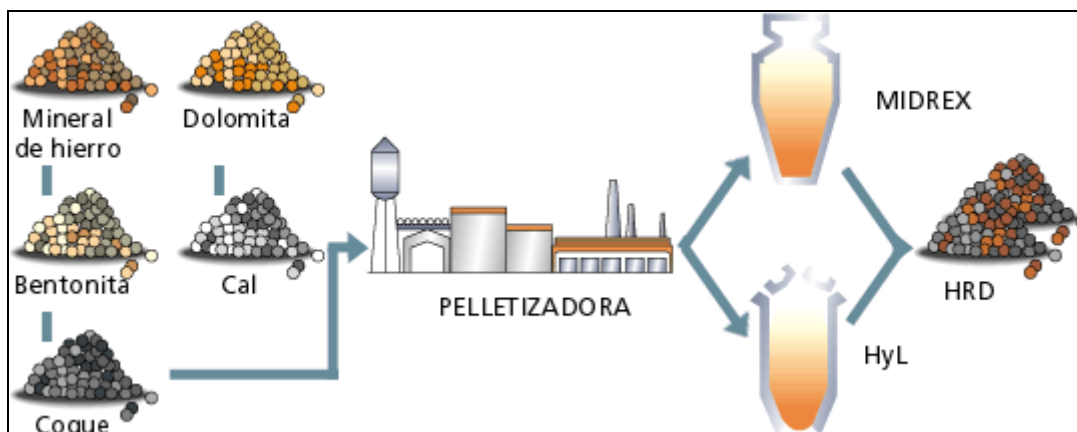
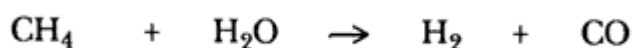


Imagen 6 Proceso de reducción directa

Los procesos HyL y MIDREX utilizan una mezcla de gases rica en hidrógeno y monóxido de carbono para extraer el oxígeno del mineral de hierro. La mezcla de gases se produce a partir de gas natural y vapor de agua en un dispositivo llamado reformador, que se representa en la figura siguiente. El gas natural y el vapor se inyectan a una

tubería de acero inoxidable que se calienta con unos quemadores. A altas temperaturas, y con ayuda de catalizadores que se ponen en el interior de los tubos, ocurre la reacción química:



Gas natural + vapor de agua: hidrógeno + monóxido de carbono.

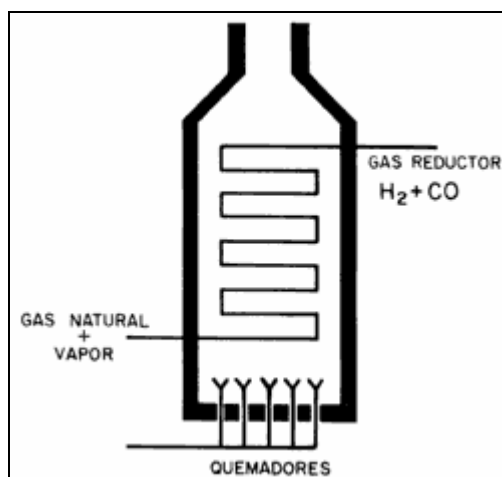


Imagen 7 Reformador de reducción directa

El reformador es un reactor químico que a altas temperaturas convierte una mezcla de gas natural y vapor en un gas de alto poder reductor formado de hidrógeno y monóxido de carbono. Los tubos que se suministran a estas empresas son utilizados en los reformadores para la obtención de los gases reductores.

El hidrógeno y el monóxido de carbono, agentes reductores (desoxidantes) sumamente, efectivos, salen del reformador acompañados de pequeñas cantidades de gas natural y dióxido de carbono. La tubería se conecta con los reactores reductores, que no son otra cosa que enormes vasijas metálicas donde se carga el mineral de hierro en forma de pequeñas esferas del tamaño de una canica (a 2 cm., de diámetro), como se indica en la figura siguiente.

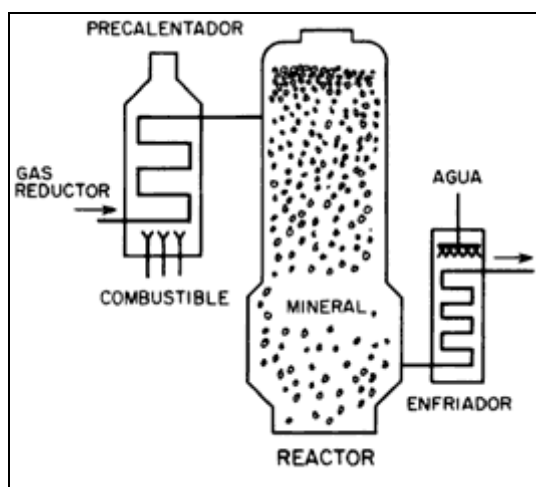


Imagen 8 Unidad reductora de reducción directa

La unidad reductora consta de una enorme vasija donde se deposita un aglomerado de esferas del mineral por donde pasa el gas reductor previamente calentado a altas temperaturas. Posteriormente el gas residual es enfriado en una tubería bañada con agua. El mineral de hierro que se emplea en las plantas de reducción directa, generalmente tiene la composición del cuadro siguiente. Alrededor del 30% del mineral es oxígeno asociado con el hierro que debe removerse al reaccionar con el hidrógeno o con el monóxido de carbono. Este objetivo se logra en un 85 o un 90% además de añadir al producto hierro esponja, un 2% de carbono.

La economía de los recursos energéticos consumidos y generados en el proceso es muy importante para obtener precios competitivos. Por esta razón, las plantas HyL y MIDREX se componen de cuatro unidades reductoras para aprovechar al máximo la energía y el potencial de reducción de los gases. En la figura 9 se ilustra cómo mientras una de las unidades reductoras se está descargando del hierro esponja y cargando de mineral, el flujo de gases reductores está pasando a través de las otras tres unidades. El gas reductor que sale al final todavía se aprovecha para quemarse en el reformador y en otras etapas de proceso.

Sustancia	Porcentaje en masa
Hierro	67%
Oxígeno (en el hierro)	26.95%
Fósforo	0.05%
Azufre	0.02%
Óxido de calcio	1.8%
Óxido de magnesio	0.75%
Óxido de aluminio	1.03%
Óxido de silicio	1.3%
Impurezas	1.1%

Tabla 4 Composición del mineral de hierro empleado en el proceso HyL

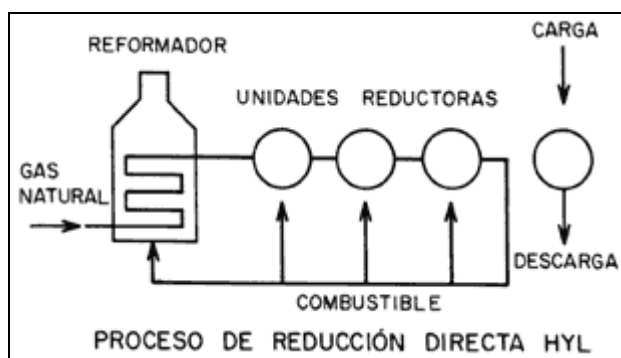


Imagen 9 Proceso de reducción directa HyL

Una planta de reducción directa es un ensamble de un reformador y varias unidades reductoras. Las materias primas y los minerales en el proceso de reducción directa son aprovechados al máximo al emplear el gas reductor residual como combustible para las unidades calefactoras.

De hecho las plantas, en realidad, son una maraña de tubos y válvulas que llevan muchas horas de ingeniería, y cuyo único objetivo es exprimir al máximo los recursos de las materias primas y de los combustibles.

El proceso MIDREX tiene alguna diferencia con el de HyL y se presenta el esquema en la siguiente figura.

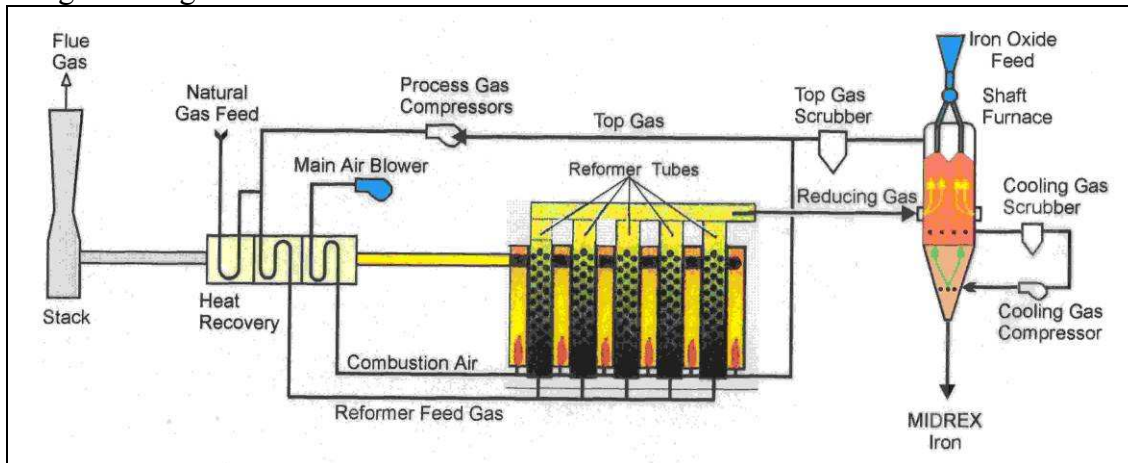


Imagen 10 Proceso MIDREX

Los materiales suministrados son tubos para los reformadores y la principal diferencia entre los procesos MIDREX y HyL estriba en que en el primero se utilizan tubos individuales en montajes tipo arpa y para los HyL se utilizan montajes tipo serpentín. Esto es debido a la forma de operación del reformador en cada uno de los procesos y eso conlleva una elección de materiales u otras.

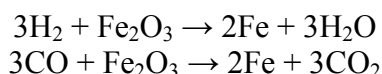
Por ejemplo, en el proceso MIDREX se utilizan presiones de 1.5 bar. y temperaturas que oscilan entre los 900°C en la parte fría del material y 1150°C en la parte más caliente. A estas temperaturas el efecto de la termofluencia es extremadamente restrictivo ya que en el proceso MIDREX, los tubos cuelgan y sólo llevan una compensación del 30% aproximadamente mediante unos muelles en la parte inferior que evitan la acción de toda la carga. Los pesos de un tubo completo de reducción directa pueden oscilar alrededor de los 1000 kg. De igual forma que los tubos de reformado, estos tubos están llenos de catalizador. En los montajes de MIDREX se utilizan diámetros exteriores muy grandes, de hasta 250 mm y espesores de 12 a 13 mm. Esto conlleva pesos muy elevados del montaje. En los procesos HyL los tubos son de menores diámetros.



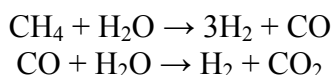
1.5.3.1 Proceso

La reducción del mineral de hierro, formado básicamente por óxido de hierro, Fe_2O_3 , llamado hematita, ocurre al hacer pasar a través del mineral una corriente de gases reductores calientes. Estos gases son una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, que reaccionan con el oxígeno del mineral, dejando libre el hierro metálico y dando como subproductos vapor de agua y dióxido de carbono.

Las reacciones de reducción son las siguientes:



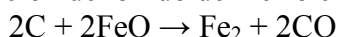
La producción de gases reductores se realiza en un horno reformador. Dentro del horno reformador se disponen los tubos por donde circula el metano y vapor de agua que son calentados a alta temperatura en la presencia de un catalizador contenido en el interior del tubo. Se producen las siguientes reacciones de reformación:



Como ocurre en casi todos los procesos, la reformación no es 100% completa por lo que en el gas producto del reformador se tiene un contenido de 3 a 5 % de CH_4 conocido comúnmente como fuga de metano.

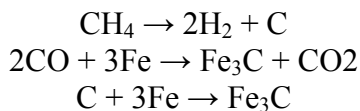
Adicionalmente al trabajo de reducción desarrollado por los gases reductores calientes alimentados en el reactor, las reacciones de reformación y craqueo ocurren en la zona de enfriamiento del reactor, gracias a la alimentación de gas natural en esta etapa del proceso.

Subsecuentemente, además de las reacciones de reducción mencionadas en el párrafo inicial, también ocurre la reducción del óxido de hierro con carbón



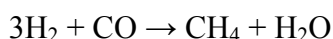
El producto de la reacción, CO, a su vez reacciona con el Hidrógeno para generar CH_4 (Metanación).

Las reacciones de craqueo y carburación son las siguientes:



De esta manera, además de completar el trabajo de reducción iniciado en la sección de reducción del reactor, también se realiza la deposición de carbón requerido por el producto. Al igual que sucede en el reformador, el proceso dentro del reactor no es 100% eficiente dando como subproducto una corriente de gases inertes y vapor de agua productos de la reacción, mezcla comúnmente conocida como gas de cola o de desperdicio.

Además de las reacciones de reducción, dentro del reactor ocurren también reacciones de metanación, es decir, de producción de metano a partir de hidrógeno y monóxido de carbono, dada la naturaleza reversible de la reacción de reformación.



Este metano producido dentro del reactor, unido al que no alcanzó a reaccionar, hace inevitable la presencia de metano en el gas de cola.

Aunque la operación y control de los hornos es mucho más sencilla utilizando gas natural como combustible. Dada la necesidad de ser eficiente en el uso de los combustibles, la planta de reducción directa tiene incorporados sistemas de combustión que permiten el aprovechamiento del gas de cola como combustible.

El acero producto saldrá del reactor en forma líquida a muy alta temperatura. Posteriormente será transportado el acero líquido del área de fundición a la máquina de Colada Continua, mediante esta máquina pasa el acero en forma líquida, a temperatura de $\pm 1540^\circ\text{C}$, a los moldes donde se va a iniciar la solidificación del acero y pasar a formar la llamada palanquilla o billet.

Finalmente las palanquillas son enviadas al tren de laminación que es donde se va a conformar geometría final. Sus formas finales habitualmente son diferentes productos tales como alambrones, varillas, Etc., de diferentes medidas.

1.5.3.2 Terminología

Pellets: Aglomerados de forma esférica producido a partir de concentrados o de minerales de hierro de diferentes características químicas y mineralógicas con propiedades tales como distribución uniforme de tamaño, alta y uniforme porosidad, alto contenido de hierro, prácticamente sin pérdidas por ignición o volátiles, características mineralógicas uniformes, resistencia mecánicas alta y uniforme, aun en condiciones de esfuerzos bajo condiciones de atmósferas reducidas.



Imagen 11 Pellets

Mineral de hierro (mena): Término empleado al trozo de piedra de hierro, como se extrae del yacimiento. Generalmente se emplea Hematita (Fe_2O_3) o Siderita (FeCO_3). Una mena es una formación rocosa que contiene minerales en una concentración suficiente como para hacerla apta para la minería.



Imagen 12 Mineral de hierro



Horno Reformador: Es el conjunto de tubos, localizados en el interior de la caja de fuego, en los cuales el gas de proceso aumenta de temperatura, dando lugar a la reacción de formación de hidrogeno con ayuda de los catalizadores.

1.5.3.3 Características de las aleaciones

Fundamentalmente el principal motivo de ruptura del material es debido al fallo por termofluencia. Generado por la presión interna que ejerce el gas de proceso sobre los tubos y el propio peso del tubo.

Los beneficios de elevar la temperatura del gas de proceso implican un aumento de los fenómenos de corrosión a altas temperaturas y un avance más rápido en la aparición de termofluencia.

Los materiales que van a ser usados necesitan de unas características mínimas debido a sus exigentes condiciones de trabajo:

- Un porcentaje de carbono mínimo de 0.4%
- Adición de microaleantes que junto con el carbono dificulten la aparición de termofluencia.
- Un mínimo de 25% de cromo para la formación de una capa protectora de óxido de cromo que proteja al tubo contra la corrosión.
- Un cociente níquel /cromo >1.25 para que la austenita sea estable.



1.5.4 Hornos de craqueo de etileno

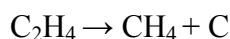
1.5.4.1 Proceso

La materia prima en este proceso es la nafta o etano (C_2H_6) y se obtiene como producto el etileno (C_2H_4) es generado por el craqueo de etano en hornos de pirolisis a altas temperaturas

El proceso de la pirolisis de etano viene definido por la reacción:



El proceso en un horno consiste en la circulación de mezcla de vapor de agua y etano pasado a través del interior del tubo mientras recibe calor por el exterior. La temperatura del exterior del tubo se encuentra normalmente en el rango de entre 950 a 1150 °C, dando como producto como anteriormente se mencionaba etileno. La temperatura del gas se eleva rápidamente y circula a gran velocidad a través del horno, permaneciendo poco tiempo dentro del mismo. La temperatura a la que se produce la reacción del gas de proceso es aproximadamente de 850 °C. Durante el proceso de obtención del etileno se genera también carbono, de acuerdo a la siguiente ecuación:



El carbono es depositado en el interior de la superficie interior del tubo, adherido en forma de coque. El coque es una capa con menor conductividad térmica con respecto de la aleación del tubo, obligando a elevar la temperatura a la que se encuentra el tubo para conseguir que el gas de proceso alcance la temperatura mínima. Esta disminución de la transferencia de calor entre el tubo y el gas se usa como indicador de la cantidad acumulada de coque en el horno. Midiendo la temperatura de gas de salida mediante un termopar se observa que las disminuciones de temperatura de gas son proporcionales a un crecimiento de la capa de coque.

La disminución de la temperatura de salida conlleva la necesidad de elevar la temperatura de horno. El límite de la temperatura máxima esta condicionada a la estabilidad termodinámica de la capa de óxido protectora. La capa protectora de óxido de cromo es estable hasta los 1050 °C, a partir de la cual el óxido de cromo se transforma en carburo de cromo, y el coque comienza a difundir el carbono hacia el interior del tubo con mayor facilidad.

El coque es eliminado parando la entrada de hidrocarburos e introduciendo el paso de vapor de agua y aire a gran velocidad por el interior del horno. Este proceso es conocido como decoquización.

La determinación del momento de parada se estudia de tal forma que se genere el mínimo de daño posible sobre la aleación. El decoquizado frecuente acelera el daño de los tubos debido a un deterioro de la capa de óxido, mientras que un decoquizado poco frecuente produce un aumento en el fenómeno de la carburización.

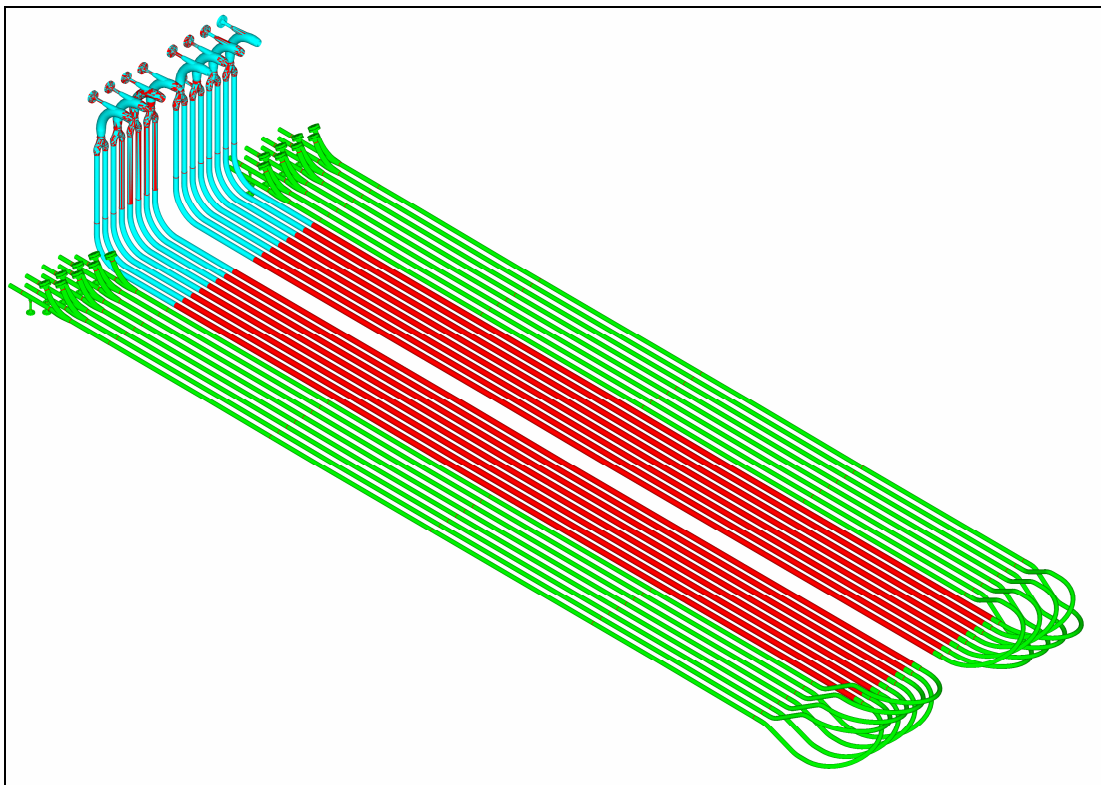
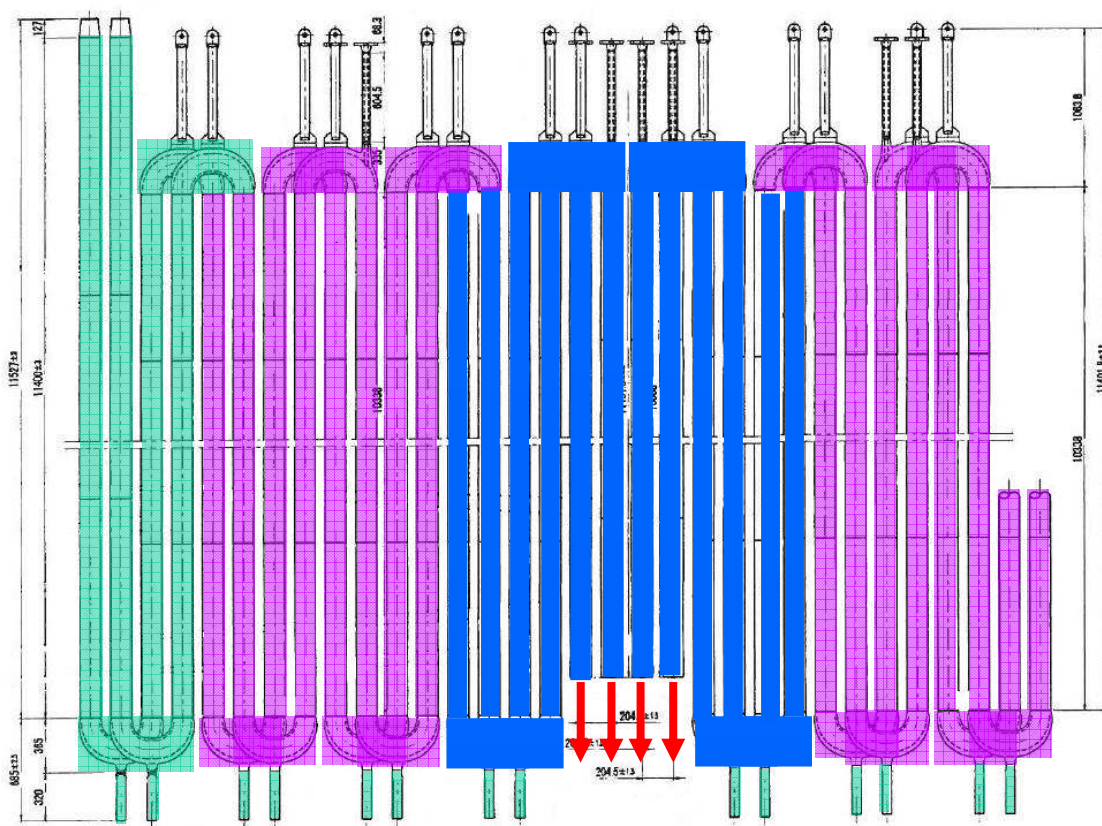


Imagen 13 Horno de etileno



4852 Micro

ET 45 Micro

HT E

Imagen 14 Horno de etileno II



1.5.4.2 Características de las aleaciones

La principal causa de fallo en los hornos de etileno es la carburización. Una vez el metal se encuentra con alto contenido carbono pierde su ductilidad. Durante los procesos de decoquizado se disminuye la temperatura generando contracciones en el horno. El índice de dilatación térmica es distinto entre el coque y el tubo, siendo mayor el del tubo. Cuando desciende la temperatura el tubo contrae más rápidamente que el coque generándose tensiones de tracción sobre el tubo. Si este tubo se encuentra excesivamente carburizado, la fractura frágil se producirá en forma de fisura longitudinal, alcanzando longitudes de varios metros.

Las aleaciones para horno de etileno deben ser por tanto resistentes a la carburización. Las características comunes en las aleaciones para hornos de etileno

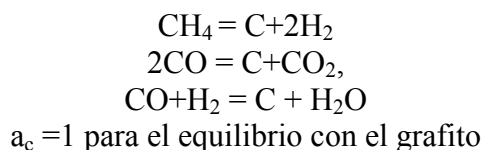
- Alto contenido en cromo, superior al 25%. Mediante el cual se formara una capa de óxido protector contra la corrosión.
- Alto contenido en níquel, dificulta la difusión del carbono.
- Un cociente níquel /cromo >1.25 para que la austenita sea estable.
- Un porcentaje de carbono mínimo de 0.4%

1.6 FENOMENOS DE DETERIORO

1.6.1 Carburización

La carburización es un fenómeno de difusión por lo tanto es activado térmicamente produciendo un ingreso de carbono desde el ambiente a las aleaciones en procesos industriales. Siendo este fenómeno el causante de precipitaciones internas de carburos y cambios en las propiedades mecánicas del material. Un material se considera carburizado si su contenido en carbono supera el contenido inicial.

Metales y aleaciones son susceptibles de carburizarse cuando están expuestos a atmósferas que contengan CO, CH₄ u otros gases formados por hidrocarburos como el etano (C₂H₆), propano (C₃H₈), etc. y a elevadas temperaturas. Una práctica comercial común para controlar el gas carburizador es el uso de un gas endotérmico como portador enriquecido con uno de los gases de hidrocarburos. Un gas endotérmico enriquecido con un 10% de gas natural (CH₄) se usa habitualmente en la atmósfera. El gas endotérmico característico consta de 39.8% N₂, 20.7% CO, 38.7% H₂ y 0.8% CH₄. El fenómeno de la carburización generalmente es un problema cuando la temperatura se encuentra entre los 800 y los 1200°C con el parámetro de actividad de carbono $a_c \geq 1$ (la actividad de carbono es un valor termodinámico definido por el equilibrio de





Aunque la carburización es un fenómeno que sucede a temperaturas superiores a 800 °C, otra forma de carburización llamada “metal dusting” generalmente es observada en temperaturas entre 350 y 900 °C.

A diferencia de estos ejemplos donde la carburización es un problema, este fenómeno puede aprovecharse para el endurecimiento de acero. Cuando una capa es endurecida mediante la carburización, por medio de una exposición a una temperatura por debajo de 1000 °C y con un índice de actividad de carbono inferior a 1, seguido de un enfriamiento rápido, se obtiene un espesor con un gran aumento en su dureza. Este espesor no tiene gran dimensión, del orden de milímetros. En este espesor los carburos aumentan su tamaño y endurecen la superficie. Los engranajes son un ejemplo de pieza que necesita un endurecimiento superficial.



1.6.1.1 Termodinámica de la carburización

Si una aleación va a sufrir carburización o decarburización va a depender de la actividad de carbono en el ambiente y de la aleación. Las condiciones termodinámicas indican fácilmente si la aleación va sufrir decarburización o carburización.

La aleación probablemente se carburizará cuando $(a_c)_{\text{ambiente}} > (a_c)_{\text{metal}}$ y decarburiza cuando $(a_c)_{\text{ambiente}} < (a_c)_{\text{metal}}$.

La carburización es determinada por una de las siguientes reacciones:



Si asumimos que la carburización viene determinada por la ecuación 5.1, la actividad de carbono es determinada mediante

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{a_c \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}} \right)$$

Reordenada

$$a_c = e^{-\Delta G^\circ / RT} \left(\frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (\text{Ec } 5.4)$$

Con la ecuación 5.4 podemos construir una gráfica de la actividad del carbono en función de la composición de los gases en base a $(p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}})$ para varias temperaturas

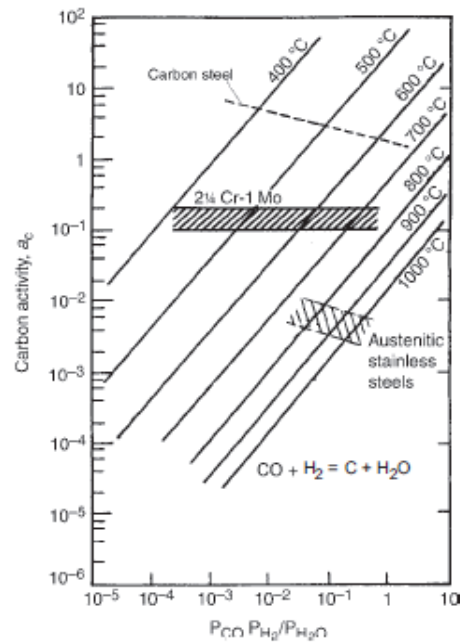


Imagen 15

De forma análoga, si la carburización sigue la ecuación 5.2, la actividad del carbono se puede determinar mediante

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{a_c \cdot P_{CO_2}}{P_{CO}^2} \right)$$

$$a_c = e^{-\Delta G^\circ / RT} \left(\frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} \right) \quad (\text{Ec 5.4})$$

Mediante la ecuación 5.4 se puede representar la gráfica

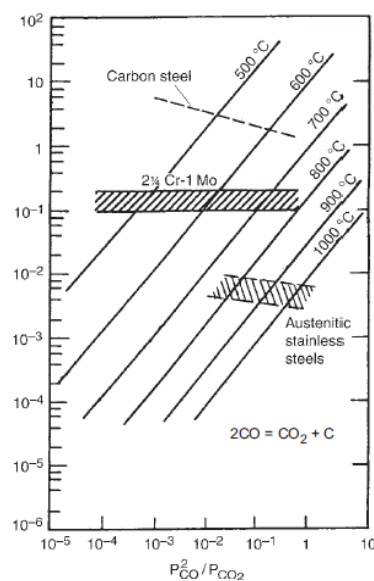


Imagen 16

Cuando la carburización sigue la ecuación 5.3, la actividad de carbono en el ambiente se determina mediante:

$$a_c = e^{-\Delta G^\circ / RT} \left(\frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^2} \right)$$

La actividad del carbono en función de la composición de ($p_{\text{CH}_4}/p_{\text{H}_2}$) se dibuja:

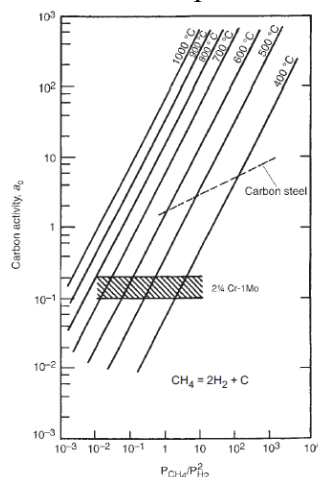


Imagen 17

Por el contrario a lo observado en las otras reacciones, en esta gráfica observamos como aumenta la actividad de carbono a mayor temperatura.

La determinación de que ecuación será la que domine la carburización, vendrá dado por la siguiente condición. Si en el ambiente se encuentra presente CH_4 a elevadas temperaturas, la ecuación representativa será la 5.3. En cambio, si no se encuentra presente el CH_4 la actividad de carbono se determinará mediante la ecuación 5.1 o 5.2.

En aceros al carbono y aceros aleados con bajas concentraciones de cromo el ingreso de carbono produce la formación de carburos de hierro en diferentes fases.

En aceros inoxidable austeníticos y base níquel o base cobalto, la difusión de carbono en su interior produce la formación de carburos de cromo. Existen tres formas diferentes de carburo de cromo Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , y Cr_3C_2 . En la mayoría de los casos se pueden distinguir dos zonas, una interior formada por los carburos M_{23}C_6 y una zona en la superficie, en contacto con el gas de proceso, formada por los M_7C_3 . El tipo M_7C_3 es formado por la conversión del M_{23}C_6 . La composición del carburo cambia por la actividad del carbono en el ambiente, además de con el tiempo y la distancia a la superficie.

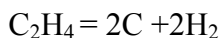
Por lo tanto, se puede distinguir como en un material, si se produce una difusión rápida del carbono aparece un alto equilibrio de actividad del carbono en la superficie. Dando esto como resultado dos zonas diferenciadas, una interior formada por M_{23}C_6 y una exterior formada por M_7C_3 .

Si a diferencia de este proceso, se realiza una carburización más lenta por diversos motivos, como puede ser por el impedimento de una capa de protección de óxido, la distribución que aparece es totalmente uniforme de M_{23}C_6 .

La última disposición posible se encuentra si la carburización presenta es total, en este caso se observa solamente los carburos de la forma M_7C_3 .



La deposición de carbono “coquizado” puede ocurrir cuando el a_c sea mayor que uno. La deposición del carbón es el resultado de la descomposición del etileno (C_2H_4)



Cuando la deposición de carbono es significativa produce varios inconvenientes como son una disminución en la producción de etileno y un deterioro del estado del material. Este carbono impide la transmisión del calor entre el tubo y el gas, por lo que es necesario aumentar la temperatura del horno, para que el gas alcance la temperatura de proceso. Se alcanzan altas temperaturas donde se puede llegar a volatilizar las capas de óxido protectoras facilitando así la difusión del carbono.

La eliminación de esta deposición de carbono, “decoquizado”, debe seguirse con precaución puesto que otro problema que presentan es la diferencia entre el índice de dilatación del tubo y del índice de dilatación del coque. Este hecho produce unas tensiones mecánicas de forma que el tubo puede llegar a romperse en función de lo carburizado que este el material, puesto que al carburizarse se vuelve más frágil la aleación.

1.6.1.2 Efecto de la carburización en las propiedades mecánicas

La carburización es un proceso que produce el aumento de tamaño de carburos y variaciones morfológicas en la aleación. A temperatura ambiente la ductilidad, a diferencia de la dureza, se puede observar como han disminuido cuando la aleación esta altamente carburizada. Los componentes que están sujetos a altas temperaturas y ambientes de alta carburización puede ser carburizados a través del espesor con un significativo incremento en el porcentaje de carbono. Una de las consecuencias de la carburización es incrementar el volumen de la zona carburizada, incrementándose así las tensiones internas. El resultado de la rotura intergranular comienza en el centro de la pared del tubo. La apariencia de este fallo es similar al asociado por termofluencia. Cuando la aleación esta muy carburizada, estas tensiones internas pueden producir roturas en el momento en el que se enfría a temperatura ambiente al realizar una parada para decoquizar.

1.6.2 Introducción a la termofluencia

1.6.2.1 El efecto de termofluencia

El efecto termofluencia es la deformación lenta de un material bajo una tensión que da como resultado el cambio permanente en la forma. Generalmente, la termofluencia pertenece a las proporciones de deformación menores que 1.0%/min; las proporciones más rápidas son asociadas normalmente con trabajos mecánicos (los procesos como forja y laminado). Los cambios de forma que se dan por efecto de la termofluencia son generalmente indeseables y pueden ser en parte el factor limitante de la vida. Por ejemplo, los bordes de los alabes de los rotores de turbinas van creciendo en longitud durante el funcionamiento y deben ser los reemplazados antes de que lleguen a tocar el estator de la turbina.

Además, la termofluencia puede ocurrir a cualquier temperatura, sólo a temperaturas por encima de aproximadamente 0.4 veces el punto fusión del material está el campo de efectos visibles ($T \geq 0.4 T_M$ donde el T es la temperatura y T_M es la temperatura de fusión del material). A temperaturas más bajas, la termofluencia se caracteriza generalmente por una proporción de tensión decreciente a lo largo de la vida, mientras a temperaturas más elevadas, la termofluencia procede de tres estados diferentes, el último de ellos es el que desencadena en la rotura.

En la Figura 18 se observa la representación de la termofluencia en ambos regímenes de temperatura. En tiempo = 0 se aplica la carga lo que produce una extensión elástica inmediata que es mayor para las pruebas de la alta temperatura debido al menor módulo de elasticidad. Una vez cargado, inicialmente el material deforma con una proporción muy rápida, pero a medida que pasa el tiempo la proporción de deformación disminuye progresivamente.

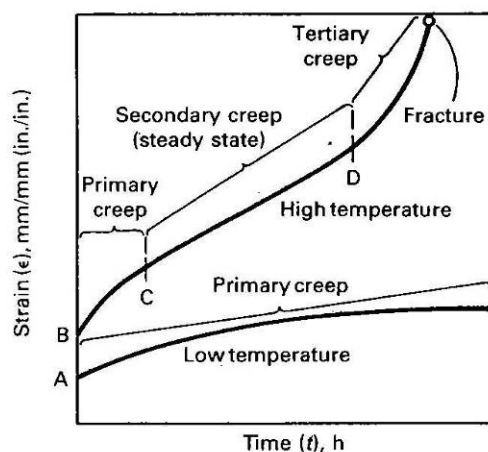


Imagen 18 Termofluencia a baja y a alta temperatura de un material bajo una tensión mecánica constante.

A y B indica la tensión elástica en carga; C indica la transición de la fase primaria (primer estado) a el estado estacionario (segunda estado); D indica el punto de transición del estado estacionario al terciario (tercera fase).

Para temperaturas bajas, este tipo de comportamiento puede continuar indefinidamente. Sin embargo, a temperaturas elevadas, el ratio de tensión constantemente decreciente

(termofluencia primario o fase primaria de la termofluencia) conduce a la situación en la que el ratio de deformación se independiza del tiempo y la tensión. Cuando esto ocurre se llega a la segunda fase de la termofluencia o estado estacionario.

Aunque pueden producirse deformaciones considerables en el estado estacionario de la termofluencia, pero con el tiempo el ratio de tensión comienza a acelerarse, y el material entra en la tercera fase o estado terciario de la termofluencia. La deformación entonces entra en una proporción constantemente creciente hasta que el material ya no puede soportar la tensión aplicada y ocurre la fractura. La Tabla 1 representa el efecto de la termofluencia con ε , t y $\dot{\varepsilon}$ como tensión, tiempo y ratio de tensión.

Tabla 1 Comportamiento general durante la termofluencia

Fase	Temperatura	Características
Primero (Primario)	$T > 0.4 T_M$ o $T \leq 0.4 T_M$	ε decrece mientras t y $\dot{\varepsilon}$ aumentan
Segundo (Estado estacionario)	$T \geq 0.4 T_M$	$\dot{\varepsilon}$ es constante ($\dot{\varepsilon}_{ss}$)
Tercero (Terciario)	$T \geq 0.4 T_M$	$\dot{\varepsilon}$ aumenta al aumentar t y ε

Además de la temperatura, la tensión también afecta a la termofluencia como se muestra en la Figura 19. En ambos regímenes de temperatura, la tensión elástica aumenta cuando crece la tensión aplicada. A bajas temperaturas (como se muestra en la Fig. 19a), las tensiones muy altas (σ_4) cerca o por encima de la tensión última puede dar como resultado una deformación rápida y la fractura en el tiempo t_4 . Una tensión algo menor (σ_3) puede conducir a un largo periodo de tiempo en el que el ratio de tensión es constantemente decreciente, seguido por un corto periodo de transición a un ratio creciente y llegando al fallo en t_3 . Finalmente, tensiones más bajas (σ_2 y σ_1) muestran ratios de termofluencia continuamente decrecientes, donde σ_2 provoca más tensión elástica y plástica que σ_1 en los mismos periodos de tiempo. El rango de tensión por encima del cual cambia el comportamiento de σ_4 a σ_2 es pequeño, y la fractura bajo la tensión σ_3 es probablemente el resultado de inestabilidades microestructural y/o mecánicas.

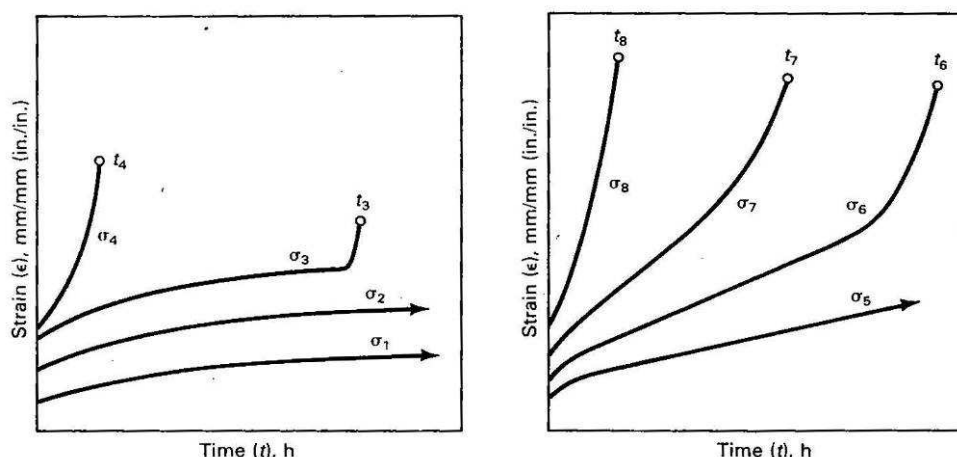


Imagen 19 Termofluencia a elevada temperatura en un material en función de la tensión, donde el tiempo a la rotura es t_i para una tensión σ_i

A temperaturas elevadas (Fig. 19b), normalmente, aumentando la tensión inicial se acorta el período de tiempo de cada fase de la termofluencia. De esta forma, el tiempo hasta rotura (t_6 , t_7 y t_8) disminuye a medida que aumenta la tensión. Además el ratio del estado estacionario de la termofluencia disminuye. El rango de tensión por encima del cual cambia el comportamiento mostrado por σ_8 y σ_5 (Fig. 19b) también es mucho más ancho que el rango necesario para tener un comportamiento similar a bajas temperaturas (Fig. 19a).

La mayoría del comportamiento mostrado en la Figura 1 y 2 puede entenderse en términos del modelo Bailey-Orowan que muestra la termofluencia como el resultado de competición entre la recuperación y los procesos de endurecimiento por el trabajo. La recuperación es el mecanismo a través del cual un material se vuelve más suave y recupera su capacidad de sufrir deformaciones adicionales. En general, la exposición a altas temperaturas (por ejemplo la tensión que queda después del trabajo en frío) es necesaria para la activación del proceso de recuperación. Los procesos de trabajo en frío hacen que el material sea más difícil de deformar cuando es sometido a tensión. La carga creciente exigida para continuar la deformación entre la tensión de fluencia o límite elástico y la tensión última durante una prueba o ensayo de tracción es un ejemplo de endurecimiento por el trabajo en frío.

Después de que se aplica la carga comienza la deformación rápida pero esto no se cumple al trabajarse en frío el material ya que se hace más resistente a deformaciones posteriores. A bajas temperaturas la recuperación no puede ocurrir, de forma que el ratio de termofluencia es constantemente decreciente. Sin embargo, a temperaturas elevadas, puede darse un ablandando del material que conduzca al estado estacionario en el que la recuperación y endurecimiento por los procesos de trabajo en frío se equilibran entre si. Con el aumento de temperatura, la recuperación se activa más fácilmente y supera al endurecimiento. Así, la transición del estado primario al secundario de la termofluencia generalmente ocurre con tensiones más bajas a medida que aumenta la temperatura.

La tercera fase de la termofluencia no puede comprenderse en términos del modelo de Bailey-Orowan. En cambio, el estado terciario de la termofluencia es el resultado de inestabilidades microestructurales y/o mecánicas. Por ejemplo se desarrollan defectos en



la microestructura, como cavidades, separaciones entre los bordes de grano y fisuras. Estos producen una disminución local en área lo que produce una tensión ligeramente superior en esta región.

Dado que el ratio de la termofluencia depende de la tensión, tanto la tensión como el ratio de tensión en la proximidad de un defecto aumentarán. Esto conlleva un aumento en el número y tamaño de los defectos microestructurales del material, que a su vez hace disminuir el área local y aumenta el ratio de tensión. Adicionalmente, los defectos microestructurales, así como otras heterogeneidades, pueden actuar como lugares de inicio de roturas. Una vez formado, la deformación tiende a aumentar en esta región, porque la tensión local es superior que en otras partes del material. La rotura continúa creciendo, porque la deformación local experimenta tensiones superiores.

1.6.2.2 Experimentos de termofluencia

El comportamiento de un material frente a la termofluencia queda determinado generalmente por la carga uniaxial de las muestras calentadas a la temperatura en algún ambiente. Los experimentos de rotura por efecto de la termofluencia miden la deformación en función del tiempo hasta la rotura. Si se mide el comportamiento entre tensión y deformación, pero la prueba se detiene antes de la rotura, se dice que es un experimento de termofluencia interrumpido. Finalmente, si se emplea un sistema de la medición de tensión inadecuado o no se emplea ningún sistema para medir la deformación y la prueba se lleva hasta la rotura, el resultado es el de un experimento de fluencia.

Por lo que se refiere a datos que caracterizan la termofluencia, el ensayo de fluencia proporciona la menor cantidad de datos, porque sólo se dispone de los datos de tiempo a la rotura y de tensión de rotura para la correlación con la temperatura y tensión. Sin embargo pueden obtenerse estos datos y otra información de los experimentos de termofluencia. Estas medidas adicionales pueden incluir la tensión elástica en carga, la cantidad de la primera fase de termofluencia, el tiempo al comienzo de la fase secundaria de la termofluencia, el ratio de termofluencia en el estado estacionario, cantidad de termofluencia secundario, tiempo en el que comienza la fase terciaria de la termofluencia, tiempo a 0.5% tensión, tiempo a 1.0% tensión, etc. Todos estos datos pueden utilizarse en ecuaciones en las que están involucradas la temperatura y la tensión. Un ensayo de termofluencia interrumpido proporciona prácticamente los mismos datos que un ensayo hasta rotura, con la limitación impuesta de tensión y tiempo.

1.6.2.3 Dirección de aplicación de la carga

La mayoría de los ensayos sobre materiales metálicos se realizan mediante tensiones uniaxiales. Aunque este método es apropiado para metales dúctiles, para materiales frágiles y materiales muy sensibles a los defectos se realiza el ensayo en compresión. En compresión, los defectos perpendiculares a la tensión aplicada no se propagan como lo harían en tracción; así se puede obtener una buena caracterización de las propiedades plásticas inherentes del material.

En general, la dirección de carga tiene una pequeña influencia en muchas de las propiedades de la termofluencia como por ejemplo el estado estacionario de la termofluencia en materiales dúctiles. Sin embargo, incluso en estos materiales, el comienzo de la tercera fase de la termofluencia y el momento de la fractura



normalmente se retrasan cuando el ensayo se realiza a compresión en vez de a tracción. Este retraso es debido a la minimización del efecto microestructural de las fallas y a la incapacidad de formar inestabilidades en los defectos. Para los materiales frágiles, la diferencia en el comportamiento entre la tracción y la compresión pueden ser en extremo importantes, principalmente debido a la respuesta ante los defectos. Por consiguiente, debe ejercerse un cuidado especial cuando se usan los datos obtenidos de ensayos a compresión para determinar el comportamiento de materiales frágiles a tracción.

1.6.2.4 El ambiente

Las condiciones óptimas para una prueba de termofluencia hasta la rotura son aquellas en las que la muestra sólo se ve influenciada por la tensión aplicada y temperatura. Esto raramente ocurre, particularmente a temperaturas elevadas y estas condiciones no existen para las estructuras reales y equipamientos que operan en condiciones de termofluencia. Por ejemplo los álabes de turbinas están expuestos continuamente a gases calientes y reactivos que causan corrosión y oxidación.

Las reacciones entre el ambiente de la prueba y el material varían enormemente, de no tener ningún efecto visible a causar ataques de gran importancia. Por ejemplo, las pruebas de termofluencia hasta rotura de aluminio, hierro-cromo-aluminio, níquel-cromo, y de superaleaciones de base níquel a temperaturas elevadas en aire generalmente puede realizarse sin problemas porque este tipo de materiales forman películas de óxido delgadas, estables que protegen el material. Este no es el caso de los metales refractarios (molibdeno, niobio, tantalio, y tungsteno) y sus aleaciones, debido a su fuerte interacción con el oxígeno, lo que conduce a la formación de óxidos porosos, permeables y en algunos casos volátiles. Los efectos medioambientales como la oxidación y la corrosión reducen el calibre efectivo que soporta la carga y pueden facilitar la formación y el crecimiento de fisuras.

También son posibles reacciones en atmósferas inertes (como en vacío) y en ambientes con gases reductores. Pruebas a elevada temperatura en vacío pueden dar como resultado la pérdida de elementos de aleación volátiles y por consiguiente la pérdida de resistencia. La exposición a gases reductores pueden dar como resultado la absorción de átomos intersticiales (carbono, hidrógeno y nitrógeno), lo que puede aumentar la resistencia, pero también puede fragilizar el material.

No existe un ambiente perfecto para todos los ensayos de rotura por termofluencia. La elección apropiada depende de cada material a ensayar, de su forma de uso y de los métodos de protección ambientales disponibles. Para determinar los mecanismos de la termofluencia lo mejor es utilizar una atmósfera lo más inerte o no reactiva posible. Sin embargo, si el material va a ser utilizado en condiciones sin protección en una atmósfera reactiva estas condiciones se deben reflejar en el ensayo de termofluencia. Los datos obtenidos en ensayos de termofluencia en atmósferas inertes no pueden ser usados como datos de diseño cuando el material vaya a ser utilizado en condiciones de exposición a la oxidación severas. Sin embargo, si se utilizan métodos de protección ambientales como recubrimientos anti-corrosión u oxidación las pruebas en atmósfera inerte son válidas y los resultados obtenidos sí que pueden utilizarse en diseño.

Si se producen reacciones entre el espécimen y el ambiente, los datos resultantes del ensayo de termofluencia no reflejarán las propiedades verdaderas del material. Los datos así obtenidos son indicativos de la compleja interacción que se produce entre la

termofluencia y los ataques medioambientales, donde los efectos medioambientales son más importantes en exposiciones de largo tiempo.

1.6.2.5 Medición de la tensión

Se debe tener cuidado de asegurar que la medición de la deformación sólo sea en zona de ensayo. Así las medidas basadas en el movimiento relativo entre las partes de sujeción del sistema superior e inferior son generalmente imprecisas debido a que el lugar que deforma es desconocido.

Hay sistemas de extensometría, actualmente disponibles, que se sujetan directamente a la probeta (a los soportes, los resaltes especiales mecanizados en la sección de ensayo o en la propia sección de ensayo de la probeta) y transmite el movimiento relativo de la parte superior y de la parte inferior de la probeta mediante tubos y barras a un dispositivo de medición como un transformador diferencial de variación lineal (LVDT). La Figura 20 muestra uno de estos sistemas. Estos sistemas son bastante exactos y estables en largos periodos de tiempo.

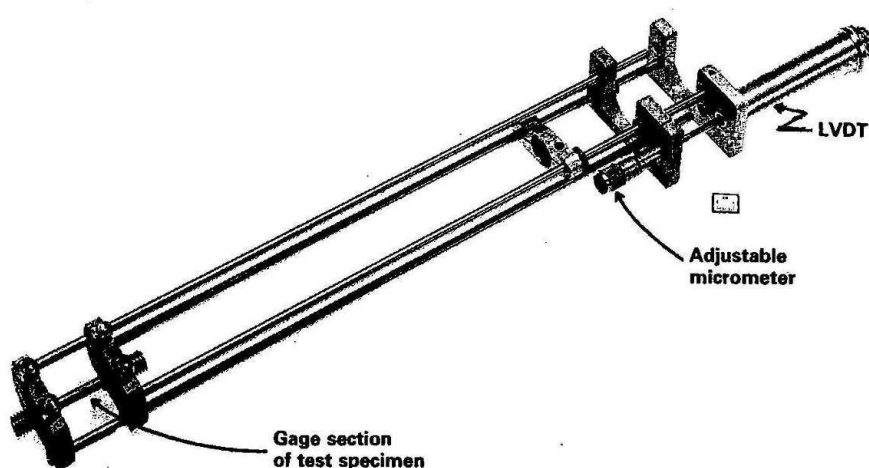


Imagen 20 Disposición típica de extensómetro con barras para ensayos de termofluencia a alta temperatura

Existen otros métodos de medición de tensión directos y, bajo ciertas circunstancias, es conveniente utilizarlos. A bajas temperaturas pueden unirse los medidores de tensión pueden sujetarse directamente a la sección de ensayo de la probeta y pueden usarse para medir la deformación. Para probetas que sufrirán las deformaciones razonables ($\epsilon > 1.0\%$), la distancia entre dos marcas pueden controlarse ópticamente con una sonda óptica en función del tiempo. Mientras se conozca la aplicación de la tensión, el uso de esta técnica es dependiente del operador y generalmente se limita a pruebas de menos de 8 h o más de 100 h de duración para permitir una cantidad de lecturas suficientes como para definir correctamente la curva de termofluencia.

1.6.2.6 Las curvas de termofluencia

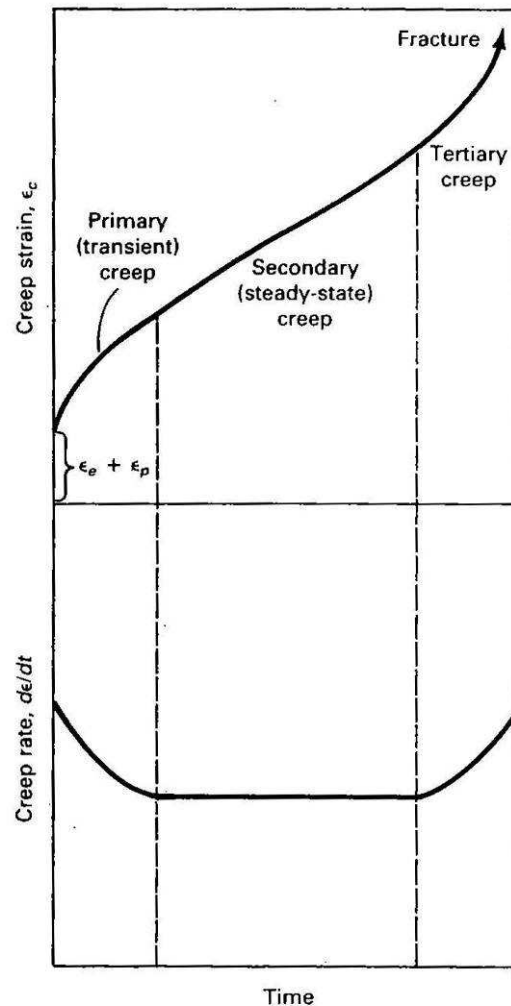


Imagen 21 Variación de la termofluencia y del ratio de la termofluencia con el tiempo

Si se aplica una tensión instantáneamente a metales puros, algunas soluciones sólidas y a la mayoría de las aleaciones utilizadas por la ingeniería, en temperaturas cercanas o superiores a la mitad de la temperatura de fusión del material, la deformación actúa como se muestra en la Figura 21. La aplicación inicial de tensión provoca una tensión elástica instantánea ϵ_e . Si la tensión es suficientemente alta también aparece una deformación plástica inicial ϵ_p . A bajas temperaturas la deformación considerable cesa después de la aplicación inicial de tensión, y se necesita un aumento en la tensión para provocar una deformación superior.

A temperaturas elevadas ($T \leq 0.5T_M$), la deformación bajo una carga aplicada constantemente continúa con el tiempo. La fase inicial de tal deformación, denominada termofluencia primario, se caracteriza por un ratio de termofluencia inicialmente alto, $d\epsilon/dt$, que disminuye gradualmente con el tiempo. En ocasiones se observa una variación lineal con el tiempo de la tensión de termofluencia acumulada.

Este estado estacionario de termofluencia se caracteriza por un ratio de termofluencia mínimo y constante. El ratio de termofluencia del estado estacionario depende significativamente de la tensión y de la temperatura y se usa frecuentemente para comparar la resistencia a la termofluencia entre aleaciones.

Después de una deformación considerable en el estado estacionario, aparece el estrechamiento o los suficientes daños internos como fallas o cavidades acumuladas que reducen la sección resistente, dando como resultado un incremento en la tensión y en el ratio de termofluencia. El proceso se acelera rápidamente y desemboca en la rotura del material. Esta región de la curva de termofluencia se llama termofluencia terciario.

La Figura 21 muestra también la derivada de la curva de termofluencia, o la curva del ratio de termofluencia. Aunque la Figura 21 representa el comportamiento más típico del ratio de tensión de la termofluencia frente al tiempo también pueden darse otros tipos de comportamientos. La Figura 22 ilustra el comportamiento del ratio de termofluencia frente a la tensión a temperaturas por debajo de aproximadamente $0.3T_M$. En la Figura 22 sólo se muestra la termofluencia transitorio que se caracteriza por un ratio de termofluencia continuamente decreciente que se acerca cero con la inversa del tiempo. Este comportamiento de la termofluencia a bajas temperaturas se llama termofluencia logarítmico.

La Figura 22 también muestra el comportamiento del ratio de termofluencia frente al tiempo para aleaciones que muestran un incremento continuo del ratio de termofluencia en las fases tempranas de la termofluencia. A tales aleaciones se les ha denominado como aleaciones de Clase I (por ejemplo Al-3% Mg) la termofluencia puede ocurrir por el deslizamiento viscoso de las dislocaciones. En metales puros el crecimiento de las dislocaciones se considera la causa principal del mecanismo de termofluencia.

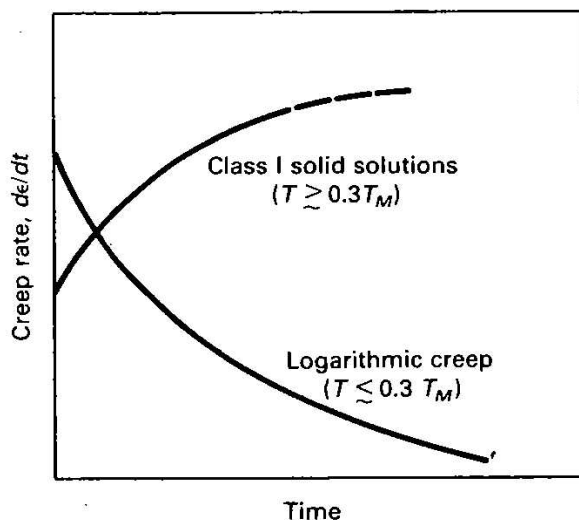


Imagen 22

La termofluencia por deslizamiento viscoso de las dislocaciones aparece cuando las dislocaciones se mueven o deslizan según los planos de deslizamiento bajo la acción de la carga aplicada. Estas dislocaciones se desplazan a lo largo de átomos de soluto atraídos a los campos de tensión de las dislocaciones. Para que las dislocaciones se muevan, las atmósferas del soluto deben difundir en la dirección de movimiento de las



dislocaciones. Como resultado, el deslizamiento viscoso de las dislocaciones es bastante lento y es el proceso de ratio de termofluencia controlado en la Clase I de las aleaciones.

En metales puros, donde no hay tales atmósferas que rodean las dislocaciones, el deslizamiento de la dislocación puede ocurrir muy rápidamente hasta que este movimiento se detenga por las barreras de movimiento como otras dislocaciones u obstáculos. Las dislocaciones pueden vencer las barreras mediante un proceso llamado ascenso. En el ascenso de las dislocaciones, las vacantes difunden hacia las dislocaciones o se alejan de estas y las dislocaciones se mueven en perpendicular a su plano de deslizamiento. Cuando se logra suficiente claridad en el obstáculo, la dislocación puede combinarse con otra dislocación o puede deslizarse hasta la próxima barrera.

A temperaturas más bajas ($0.3T_M$ aproximadamente) o a niveles de tensión superiores, la termofluencia aparece por deslizamiento de las dislocaciones activado térmicamente. Bajo estas condiciones, las dislocaciones pueden superar las barreras sin haber presencia de ascenso de las dislocaciones. El movimiento localizado de pequeñas dislocaciones es importante para rebasar las barreras. Debido a la mayor contribución de la tensión en el deslizamiento de las dislocaciones térmicamente activado, se observa una dependencia de la temperatura y la tensión diferente a la del ascenso de la termofluencia o al deslizamiento viscoso de las dislocaciones.

1.7 MÉTODOS DE ATAQUE QUÍMICO

1.7.1 Introducción

El grabado o ataque metalográfico se basa en un proceso de corrosión controlada resultante de la acción electrolítica entre las áreas de la superficie con diferente potencial. Las diferencias de potencial se corresponden con distintas fases dentro de una muestra. Estas variaciones de potencial provocan un comportamiento electrolítico diferente, de tal forma que bajo unas mismas condiciones específicas de ataque las zonas se verán atacadas en distinta medida. Se diferencian dos zonas dentro de las muestras, denominadas anódicas o catódicas. Las fases anódicas se denominan a las fases con mayor potencial, son las fases que antes van a reaccionar. Las fases catódicas, son las fases más nobles dentro de la muestra, son las fases dentro de una muestra difíciles de atacar.

La metalografía se puede dividir en dos subconjuntos, los ataques para revelar la estructura general y los ataques metalográficos con formación de película sobre la superficie. Cada uno de ellos se puede realizar de dos formas, mediante inmersión de la muestra y mediante ataque electrolítico.

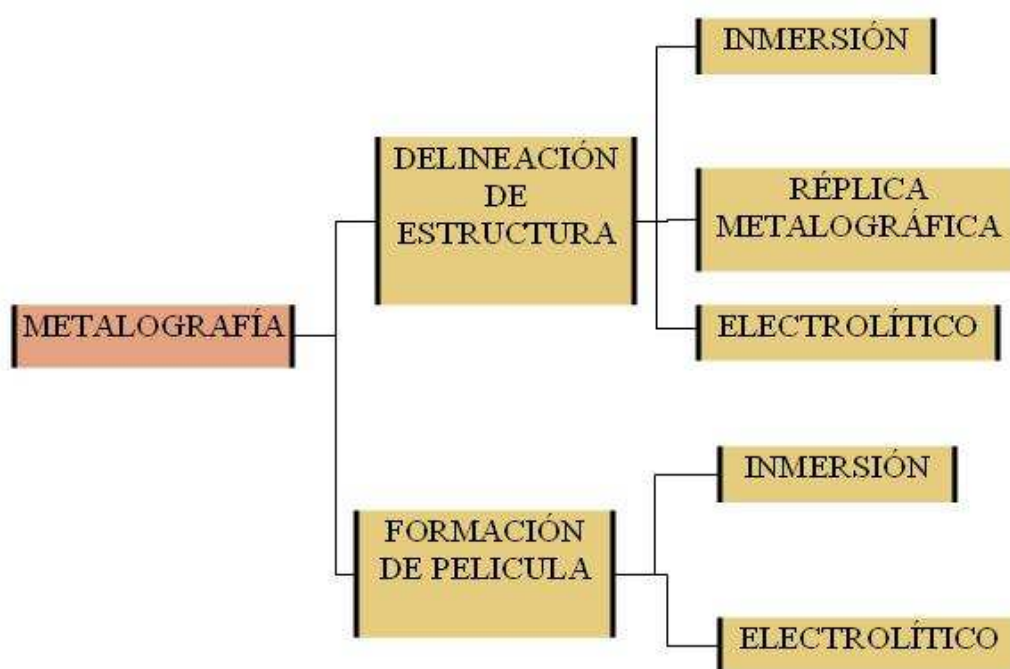


Tabla 5 Esquema de metalografía

1.7.2 Electroquímica de los ataques metalográficos

Los ataques metalográficos pueden definirse como un proceso de corrosión controlada por acción electrolítica entre dos áreas. En el caso de los ataques químicos por inmersión (se definen como aquellos ataques donde no es necesaria la aplicación de un potencial externo) la diferenciación de áreas anódicas y catódicas pueden estar relacionadas con las diferencias estructurales entre los constituyentes, inclusiones, segregaciones e imperfecciones en las direcciones de la cristalización de los granos o de otras posibles evidencias que justifiquen una diferencia de potencial. En muchos casos la identificación de una zona catódica o anódica es imposible, puesto que la eliminación de los átomos de alto nivel energético que constituyen las áreas anódicas conlleva que varíen su patrón de comportamiento de anódica a catódica. La aplicación de métodos como microcapilaridad y microindentación reveló diferencias de potencial incluso entre borde y el centro de grano.

Una vista representativa de las moléculas metálicas en la superficie unidas a moléculas de agua esta representada en la siguiente figura

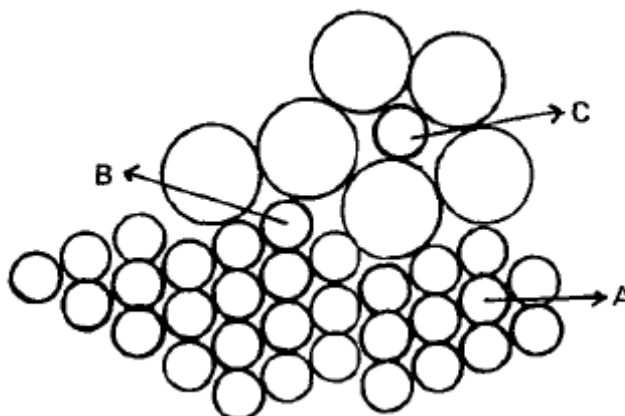


Imagen 23 Ilustración de ataque

Los cationes representados por la A se encuentran con un nivel energético superior a B y C, por su localización son más difíciles de extraer. Los cationes más fáciles de extraer están representados por la letra B, y los cationes que se encuentran en los huecos intersticiales del disolvente están representados bajo la C.

Cuando un metal esta sumergido en una disolución en equilibrio, la energía de activación para la disolución es la misma que la energía de deposición. De tal forma que las reacción no tiene lugar. El potencial esta representado por la ecuación de Nerst

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log_e C$$

Donde

E = Potencial corregido del metal

E₀ = Potencial del metal en condiciones estándar

R = Constante de los gases

T = Temperaturas en Kelvin

n = Numero de electrones transferidos en la reacción

F = Constante de Faraday

C = Concentración de iones en gramos por litro.

Si el potencial es alterado por una fuente de aporte de voltaje externo, el potencial supera la barrera polarizando los cationes del metal. Por lo tanto la relación de energía libre representado en la siguiente figura, la curva "a" se eleva a la curva "b". La energía de activación se ha reducido considerablemente y se debe únicamente a la aplicación de un potencial externo.

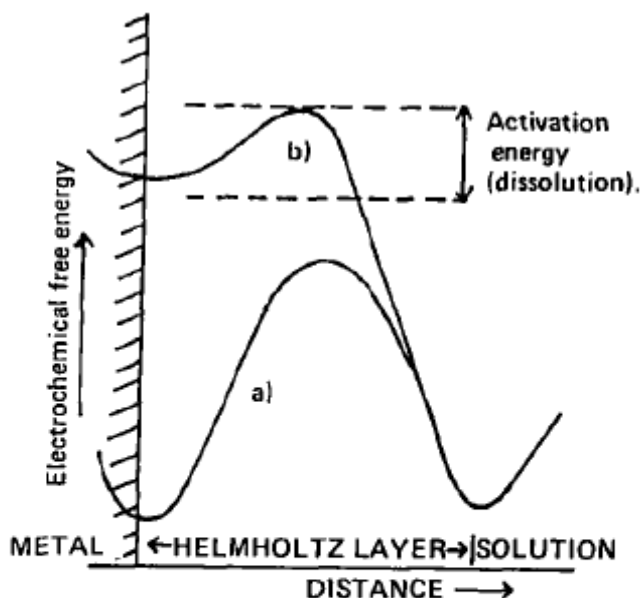


Figure 2: Schematic diagram of free energy relationship at metal-solution interface,

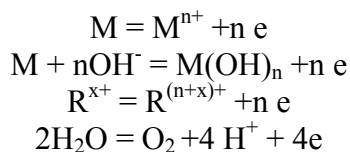
(a) in equilibrium

(b) anodically polarised.

Imagen 24 Esquema de energía libre

1.7.2.1 Reacciones anódicas

Las reacciones anódicas básicas implican migraciones de electrones entre el metal y la disolución dando como resultado cationes o formación de óxidos o hidróxidos insolubles. La oxidación del reductor en una reacción redox, o los iones hidroxilo a oxígeno, puede ocurrir siempre que el equilibrio en ese sistema sea superado. Es decir el sistema no se encuentre en situación de equilibrio.



Cuando el potencial es superior al potencial de equilibrio del metal en contacto con el óxido, se forma un óxido insoluble. Las condiciones de estabilidad termodinámica de

varios óxidos fueron estudiados por M. Pourbaix que representó los llamados diagramas de Pourbaix en los que se representa los dominios del comportamiento de la corrosión para rangos de pH y potenciales.

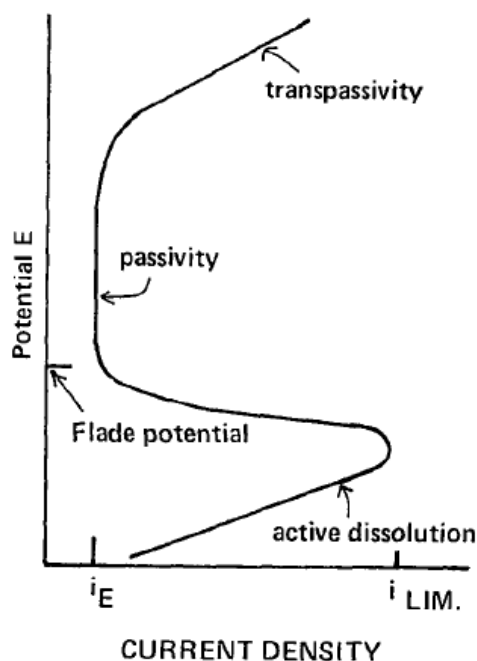


Imagen 25 Curvas de polarización anódica

Este diagrama tiene ciertas limitaciones, puesto que solo hace referencia a sistemas en equilibrio, no está incluida información sobre las fases secundarias que pueden ser atacadas con consecuencias como el fenómeno de las picaduras del material base, ni esta incluida información acerca de la ratio de ataque. Es posible extender este diagrama para incluir otros aniones y representar la formación de otros precipitados como cloruros, carbonatos y fosfatos.

La polarización es el cambio en el potencial de un electrodo a medida que la corriente fluye de o hacia él. Existen diversas causas de la polarización entre ellas consideraremos:

a) Concentración iónica localizada en las zonas anódicas y catódicas aumentada o disminuida debido a que la difusión de iones en un medio líquido es lenta.

b) Películas de superficie. Las películas de superficie pueden estar presentes desde antes del instante en que el metal y medio se pongan en contacto pero también pueden formarse posteriormente como productos de las reacciones de corrosión.

Las sustancias que las constituyen pueden ser sólidas (ej: un producto anódico insoluble, un óxido) o gaseosas (ej: películas o aún burbujas de gases como oxígeno o hidrógeno). Estas películas disminuyen o impiden la difusión de iones o sustancias sin carga que forman parte de las reacciones de corrosión (ej: la llegada de gas oxígeno).

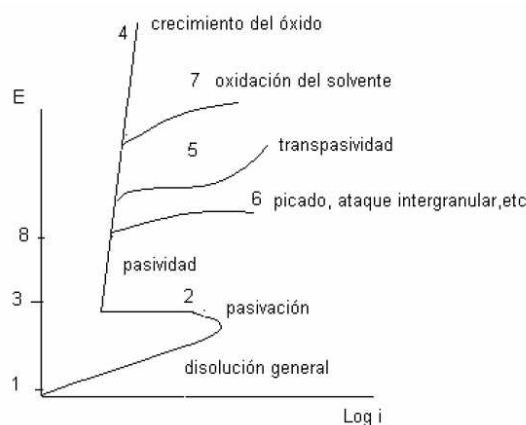
Si el electrodo se recubre completamente por una película de este tipo, la corrosión ya no puede proseguir y entonces se dice que el metal está pasivado.

c) Existen otras causas de polarización y las cuales suelen actuar simultáneamente y la contribución individual de cada una de ellas no es fácil de estimar.

Las curvas de polarización muestran la interdependencia entre el potencial de electrodo y la intensidad de corriente (relaciones i vs. E). Las curvas de polarización pueden determinarse aplicando una corriente constante y midiendo el potencial, repitiendo este procedimiento para diversos valores de corriente y midiendo en cada caso el nuevo potencial alcanzado.

Otra forma de determinar la relación i - E es aplicando un potencial constante y determinando la forma en que varía la corriente.

Formas posibles que puede tener una curva de polarización anódica



Si la sobretensión es pequeña se suele observar una relación lineal entre la sobretensión y el logaritmo de la corriente.

En la zona 1-2 se dice que el metal se disuelve en forma activa.

En la zona 2-3 aparece una zona de pasividad (sobre el metal se forma una película muy delgada de óxido que dificulta su disolución). Si la película pasivante es aisladora, al aumentar el potencial el óxido pasivante irá aumentando su espesor sin que se note un aumento importante de la corriente, es la zona 3-4 (por ejemplo: Al, Zr, Te, etc.).

Se dan otros casos en que ocurren otros fenómenos como los indicados por las curvas 5, 6, 7.

Curva 5: cuando la película pasivante está formada por elementos que pueden oxidarse a una valencia mayor y dar productos solubles, se nota también un aumento de la corriente acompañado por disolución del metal. Este fenómeno se conoce como transpasividad, y lo presentan elementos tales como el cromo, o el manganeso, así como las aleaciones de que forman parte.

Curva 6: por encima de cierto potencial cuando hay presentes ciertos iones "agresivos" cloruros, nitratos, bromuros, etc. La película pasivante puede perder estabilidad y se produce un fenómeno de corrosión localizada, el picado y lo presentan metales tales como el hierro, cromo, etc. (El picado crea problemas muy serios).

Curva 7: Si el óxido pasivante es buen conductor de electrones una vez alcanzado el potencial de desprendimiento de oxígeno, la solución comenzará a descomponerse y se notará aumento en la corriente de corrosión.

Si el potencial se puede mantener entre los valores 3 y 8 la corrosión será despreciable y se dice que hay protección anódica. Por debajo de 1 también la corrosión se torna imposible.

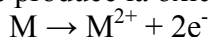
Picaduras

En esta forma de corrosión el ataque se produce a distinta velocidad en distinta velocidad en diferentes zonas del material. Si la zona que actúa anódicamente es de tamaño muy reducido, puede producirse un ataque muy corrosivo profundo, razón por la cual a esta forma de corrosión también se la conoce como picadura o pitting.

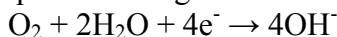
Al contrario que en la corrosión uniforme, una vez iniciada una picadura, la velocidad de corrosión suele ir en aumento, especialmente cuando presenta la dirección de la gravedad. Las heterogeneidades puntuales constituyen la causa principal de inicio de las picaduras.

La formación de una picadura trae consigo, además, la formación de una pila de aireación diferencial, donde el fondo de la picadura tiende a comportarse aún más anodinamente, mientras que la superficie, al tener mayor oxigenación, lo hace catódicamente.

En la parte inferior de la picadura se produce la oxidación del metal:

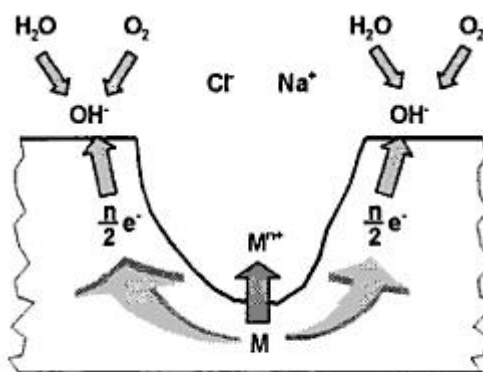


En la superficie del metal (zona catódica), el agua y la mayor presencia de oxígeno, junto con los electrones procedentes de la reacción anódica, dan lugar a un proceso que eleva el pH, lo que puede dar lugar a la formación de capas protectoras:



El proceso de la picadura se explica por la presencia de ciertos aniones que pasan por migración al interior de la cavidad. Sin embargo, parte de los iones metálicos se hidrolizan dando hidróxidos e iones hidrógeno (disminución del pH)

El pH ácido dificulta la formación de capas protectoras y la picadura mantiene su actividad





1.7.3 Técnicas metalográficas

1.7.3.1 Inmersión

Los grabados por inmersión se realizan con la introducción de una muestra en un vaso de precipitados, donde la superficie de la muestra entra en reacción la disolución presente. En esta técnica, el grabado químico se produce sin necesidad de corriente externa, la reacción se produce de forma espontánea.

El material del vaso del de precipitados esta condicionado por la disolución empleada durante el ataque. Generalmente el vaso de precipitados es de cristal, a excepción de los ataques realizados con ácido fluorhídrico, que debido su poder corrosivo en el vidrio, deben ser realizados en recipientes poliméricos (polietileno, polipropileno).

Las disoluciones se preparan generalmente en el momento de realizar el ataque, con volúmenes que oscilan entre los 50 y 200ml. Si la disolución no pierde su reactividad con el paso del tiempo se pueden preparar disoluciones de mayor volumen como por ejemplo 500 a 1000ml.

En los ataques por inmersión se usa generalmente el agua como reactivo. Hay que tener en cuenta que pequeños cambios en el poder oxidante del reactivo pueden alterar la forma del grabado. El oxígeno disuelto en el agua del grifo puede aumentar la velocidad del grabado. Por ello siempre se recomienda agua destilada en la preparación de ataques.

La muestra se debe introducir mediante tenazas. Una vez introducido la muestra en el vaso de precipitados se debe agitar para que la reacción se produzca de manera homogénea por la superficie de la muestra. De lo contrario los productos de la reacción se posaran sobre la superficie de la muestra impidiendo que se ataque uniformemente. Si el tiempo necesario para que se produzca el ataque es conocido, la manera de solucionar este problema es colocar muestra con la superficie a atacar en dirección al fondo del recipiente. Para realizar este procedimiento es necesaria la utilización de tenazas de teflón, con el fin de evitar que las tenazas reaccionen con la disolución. El inconveniente de esta disposición es la falta de control sobre el estado de la reacción en la superficie.

Otra manera de subsanar este fenómeno, es mediante la agitación magnética. Con ayuda de unas tenazas se sostiene la muestra mientras el imán produce el movimiento de la disolución.

El tiempo de ataque es determinado empíricamente. Primero se realiza con los tiempos recomendados para cada ataque y en función del resultado se aumenta o se reduce el tiempo si la muestra ha sido o no atacada. El control del tiempo es una necesidad fundamental. Para obtener unos resultados precisos en ataques por inmersión, se deben utilizar unos ataques que necesite un mínimo aproximado de 20 segundos para evitar los sobreataques con bases o ácidos fuertes.

Una vez la muestra es extraída, se debe limpiar con agua para eliminar la adhesión de partículas de productos de la reacción que se encuentren en suspensión de la disolución. Posteriormente se limpia con alcohol isopropílico y se seca mediante aire caliente.

Si el resultado no es deseado es necesario pulir la superficie de la muestra. En los casos en que la muestra haya sido atacada con reactivos muy fuerte y haya sufrido un proceso de gran corrosión será necesario un desbaste mediante la lija de 1200 grid y volver a pulir.

1.7.3.2 Réplica metalográfica

La réplica metalográfica es una herramienta para la evaluación microestructural no destructiva. Esta técnica metalográfica es utilizada para conocer el estado de la microestructura de un elemento que sigue permaneciendo en vida útil, de tal manera, que podemos predecir vida remanente o detectar gravedad de posibles fisuras in situ. Es importante a su vez la posibilidad de poder realizar un seguimiento a los fenómenos de deterioro del material que sean dependientes del tiempo y de temperatura.

En el mercado existen distintos tipos de materiales usados para la obtención de réplicas:

- Hoja de acetato de celulosa con soporte de aluminio reflectante. Este tipo de réplicas es de regular reproducción y su resolución es mediocre. Puede analizar una superficie de 6cm^2 . La técnica operatoria consiste en humedecer la replica con solvente, dejar un tiempo (5 minutos) y luego pegar, presionando sobre la superficie de la muestra a analizar.
- Hoja de celulosa sin soporte. Este material da como resultado réplicas de buena resolución y reproducción. Cubre áreas grandes y se pueden obtener macrografías. La técnica operatoria consiste en humedecer la replica con solvente y luego pegar, a la superficie que también fue mojada con solvente.

Preparación de muestras para la obtención de réplicas metalográficas

El revelado de la microestructura puede llevarse a cabo mediante el ataque químico (nital para aceros al carbono) o electrolítico mediante la técnica del tampón (ácido oxálico al 10 % para aceros inoxidables).

En los aceros inoxidables el pulido que se realiza es electrolítico según la técnica de Tampón, en el caso de que se haga necesaria una metalografía in situ. Este método consiste en reemplazar la celda electrolítica por un menisco de reactivo ubicado entre la pieza a pulir (ánodo) y el tampón (cátodo). El tampón está formado por una varilla metálica que termina en una cabeza cilíndrica semiesférica cubierta por un material absorbente.

Preparación de réplicas metalográficas

El material a emplear es el acetato de celulosa, utilizado en los negativos fotográficos.

Se coloca una gota de acetona sobre la superficie a replicar. Se aplica la cinta de acetato de celulosa sobre la superficie a replicar, se presiona unos minutos (3 min.) hasta que la parte disuelta de la película se adapte y copie todos los relieves.

Se deja secar completamente, generalmente la película se desprende por sí sola en aproximadamente 2 horas, pero puede ser retirada cuidadosamente con una pinza, pasado 10 min.

Se coloca la cinta sobre un soporte adecuado o vidrio porta objeto, teniendo la precaución de que la parte que estuvo en contacto con la superficie de la muestra quede hacia afuera.

Finalmente queda impresa la microestructura deseada y puede ser observada al microscopio metalográfico.

1.7.3.3 Ataques electrolíticos

En un ataque electrolítico, el potencial eléctrico es aplicado a la muestra usando un circuito externo. Un ataque electrolítico se muestra en la siguiente figura. La muestra es introducida a una disolución electrolítica, que contienen un reactivo en disolución acuosa. Un extremo o varilla se pone en contacto con la muestra y el otro extremo se sumerge. El ánodo es la muestra y el cátodo será el otro extremo.

Durante el ataque electrolítico parte de los iones metálicos positivos de la muestra se desprenden de la superficie de la muestra y se disuelven dentro del electrolito y un número equivalente de iones se depositan sobre la muestra. Este ataque finalizará sin una generación de película.

En cambio si los iones metálicos de la muestra reaccionan con los iones no metálicos de la disolución electrolítica y forman un compuesto no soluble, precipitarán capas que se formarán en la superficie, cuyo espesor será función de la composición y de la orientación microestructural.



El potencial aplicado es el agente oxidante. Por lo tanto las disoluciones electrolíticas son más sencillas en composición que en el caso de las disoluciones en los ataques por inmersión. Estas disoluciones pueden ser ácidas, alcalinas o salinas. El proceso de ataque puede ser controlado por la variación del voltaje y tiempo. Otra característica importante es, a diferencia de los ataques por inmersión, la posibilidad de observar una muestra y aumentar el grabado si es necesario sin necesidad de pulir.

Los ataques electrolíticos son empleados comúnmente para grabar fases específicas o bordes de grano. Son sencillos de usar, son generalmente seguros y generalmente producen mejores resultados que los ataques por inmersión debido a su superior repetibilidad.

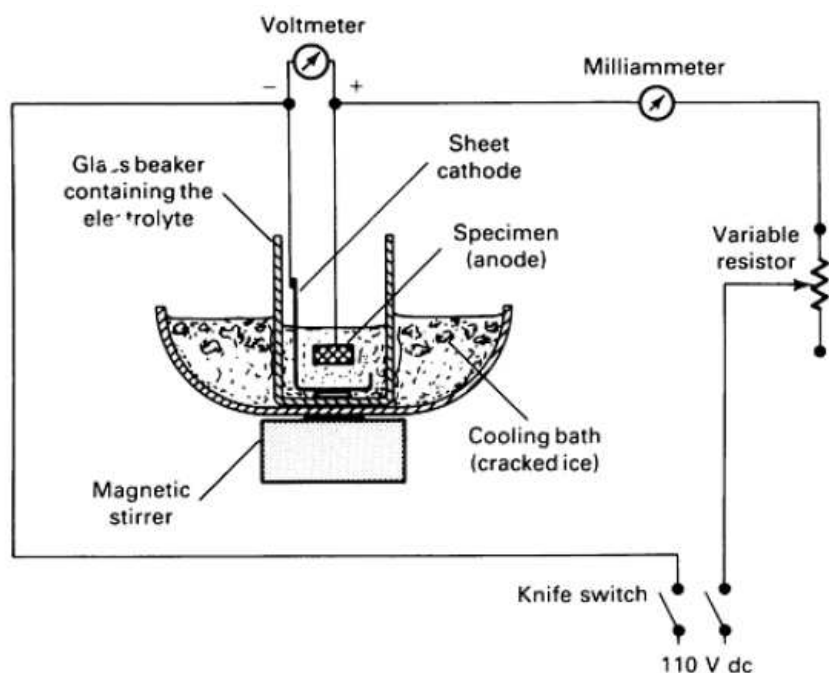


Imagen 26 Esquema de método electrolítico

1.7.4 Clases de ataques

Existen dos clases de ataque sobre una muestra diferenciándose del resultado. Los ataques pueden ser para la delineación de la estructura general y para la generación de una película.

1.7.4.1 Ataques para la delineación de la estructura general

Los ataques para la delineación de la estructura se basan en un proceso de corrosión controlado. Este proceso de corrosión genera distinto resultado entre el grano y el borde de grano, entre las fases presentes en la aleación y los diferentes planos metalográficos. Se observa como diferentes granos no han sido atacados de igual forma, debido a su orientación metalográfica y composición química, produciendo una reflexión de la luz diferente.

Como indica la figura 27, la refracción perpendicular al plano de la superficie de la muestra se observa en color blanco. Cuando la superficie no es uniforme y tienen rugosidades el rayo de luz reflejado tiene un ángulo de reflexión distinto al ángulo de incidencia.

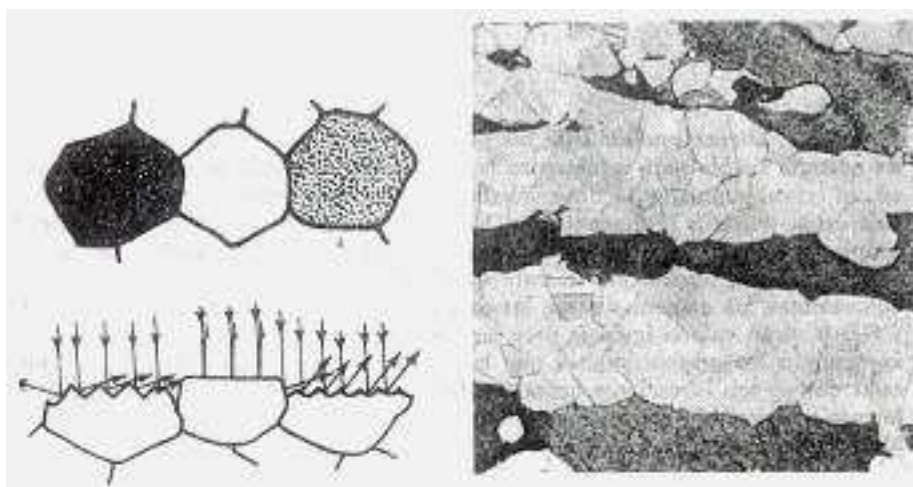


Imagen 27 Ataque de delineación de la estructura

Grabar únicamente una fase es difícil de obtener mediante estos ataques, pues requiere de una reacción química preferente.

Los grabados químicos tienen tres componentes principales

- Un agente corrosivo como el ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido acético.
- Un modificador que reduce la ionización como el alcohol o la glicerina.
- Un oxidante como el peróxido de hidrógeno, Fe^{3+} o Cu^{2+} .

No siempre tienen que ser reactivos diferenciados, en el caso del nital, el ácido nítrico realiza dos funciones, modificador y agente corrosivo.



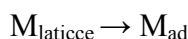
En ataques electrolíticos, la corriente aplicada actúa como oxidante. Como en la disolución en un ataque electroquímico es conocida la concentración, el proceso de oxidación es controlado. El oxidante proporciona este control por absorción de electrones.

Con metales puros y aleación con una sola fase, la diferencia de potencial se produce entre granos con diferente orientación, entre el borde de grano y el interior del mismo y entre impurezas y la matriz. En aleaciones con dos o más fases, además de las ya mencionadas anteriormente, se presenta también entre fases con diferente composición química. Estas diferencias de potencial son las que dan lugar a los grabados químicos.

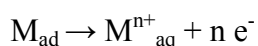
En una aleación con dos fases, el potencial de una fase siempre es mayor respecto de la otra. A la fase con mayor potencial se la llama anódica respecto de la otra, llamada catódica. Durante el ataque, la fase más electropositiva, fase anódica, es atacada mientras que la fase catódica permanece menos atacada o si atacar. Una vez atacada la muestra, la fase catódica aparece en relieve. Se generan dos planos superpuestos, la fase anódica aparece detrás de la fase catódica. La fase catódica se encuentra brillante y sin atacar.

En los ataques químicos en los que se han usado agentes corrosivos, si se elimina el ataque en la pulidora, se observará como en la muestra atacada se han producido dos planos, la parte atacada se encuentra en la parte inferior y la parte no atacada esta en el plano superior intacto, debido al efecto del agente corrosivo.

Gran parte de los ataques químicos son mezcla de ácidos en un disolvente, generalmente agua destilada. Durante el ataque, los átomos de la superficie anódica son transferidos a la disolución del reactivo como cationes. Sin embargo antes de ser transferidos esos átomos a la disolución ellos han sido absorbidos en la superficie del metal



Los átomos son móviles y son transferidos a la disolución debido a que las moléculas de agua se unen a los cationes metálicos debido a la fuerzas de Van der Waals y el catión metálico es hidratado



Finalmente, el catión es conducido de la superficie a la disolución una vez se ha producido la hidratación. En su lugar, componentes metálicos relativamente insolubles pueden ser formados y precipitados en la superficie del metal.

Existen dos situaciones distintas durante el ataque

- Ataques en disoluciones no oxidantes. Cuando el catión es formado, debe existir un aceptador para el electrón, la disolución metálica produce hidrogeno que actúa como aceptador de electrones.
- El hidrogeno no actúa como aceptador de electrones cuando metales más nobles son atacados. En estos ataques los electrones que provienen de la hidratación de la superficie son consumidos en la reducción del oxígeno en ácidos o soluciones alcalinas a neutras. Los ataques para los metales más nobles deben contener oxidantes como el ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido pícrico, cloruro de hierro, persulfatos y peróxidos. Ya que la mayoría de los ataques contienen oxidantes se pueden usar en ataques a cualquier metal ya sea noble o no.



Generalmente el éxito en un ataque químico no viene determinado por una composición estricta del reactivo. El éxito puede ser determinado por el orden de mezcla de los reactivos, la pureza de los reactivos o el estado de la disolución del reactivo. Esta disolución no reacciona de la misma forma según envejece. Las adiciones químicas a las disoluciones estándar pueden potenciar la influencia de ionizar del reactivo. En los ataques en los que la disolución está formada por varios ácidos la función que realiza cada uno es difícil de precisar, como en el caso de la aqua regia. En las disoluciones que contienen varios reactivos tampoco es sencillo determinar la función individual de cada uno. Por ejemplo, el reactivo Murakami es usado en diferentes metales con diferentes funciones en cada uno

1.7.4.2 Ataque de formación de película

El método de revelado de la microestructura con la ayuda de la deposición de una película esta basado en un mecanismo de contraste óptico sin alteración química ni morfológica en la superficie de la muestra. El espécimen esta cubierto con una película cuyo espesor es pequeño en comparación el poder de resolución del microscopio óptico. En la película de interferencia, la luz incidente es reflejada en la interfase aire/película y película/muestra. Fases con diferentes índices de refracción aparecen formando varios colores y brillos. El color de la fase viene determinado por el espesor y por los índices de refracción.

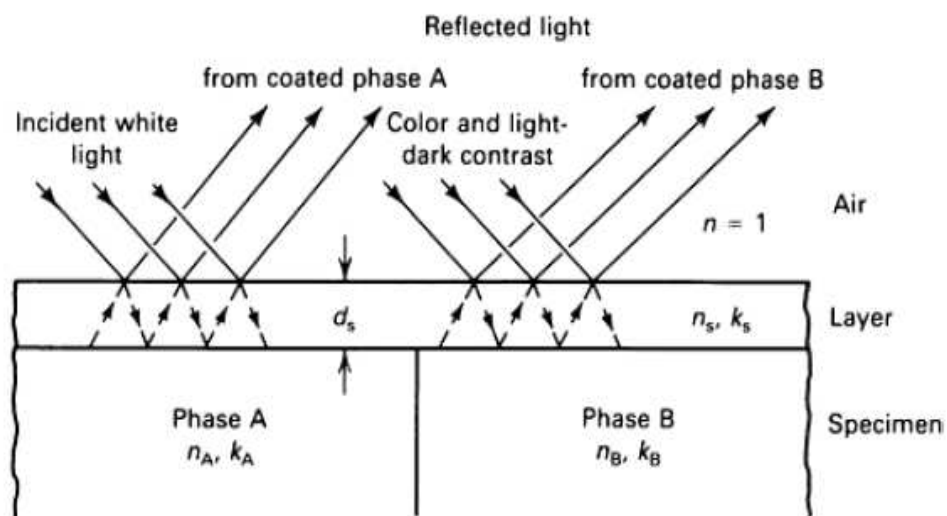


Imagen 28 Esquema difracción de la luz

La metalografía en color se basa en un patrón de difracción de luz. Mediante un ataque químico se crea, sobre la muestra metalográfica, una película que produce la difracción de la luz incidente. El resultado obtenido es debido a la longitud de onda λ , al espesor de película protectora y al índice de refracción de la película.

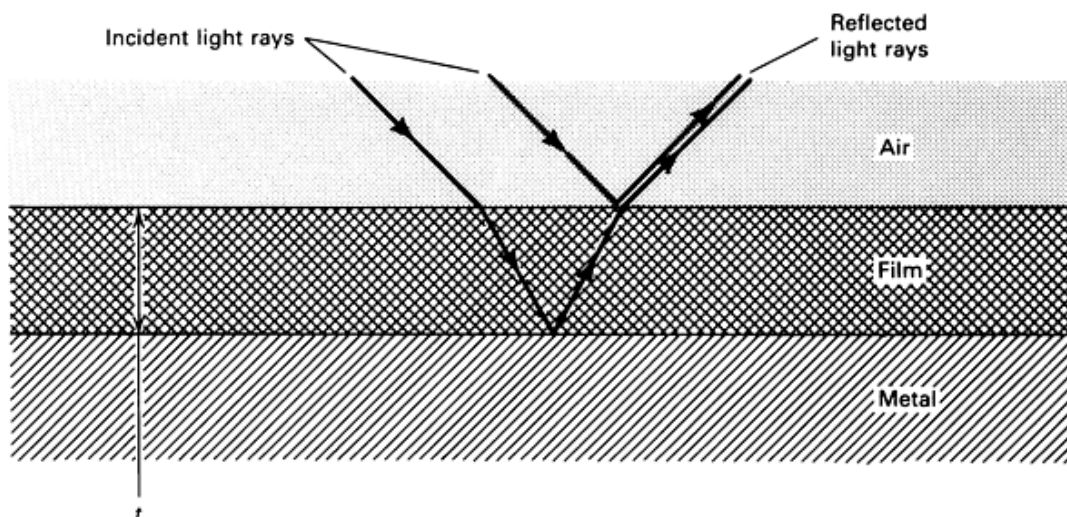


Imagen 29 Esquema difracción de la luz

Cuando la luz incide sobre la película se produce una variación de la longitud de onda debido a la refracción de la luz. Es por esta variación de onda que observaremos los colores complementarios al color correspondiente a la longitud de onda de salida.

El color que percibiremos esta, por tanto, relacionado con el espesor. Por ejemplo, si la longitud del espesor, visto bajo luz blanca, es muy fina, la longitud de onda se encontrará en la región ultravioleta (350 nm) por lo que el color no será observado. Cuando el espesor aumente, la longitud de onda se encontrará en la zona violeta azul (450 nm) de esta forma será visible el color complementario que será el amarillo. La siguiente franja de longitud de onda será la azul verde (500nm), de forma que el color que observamos es su complementario, el color magenta. La difracción en la región amarilla de longitud de onda (600 nm) mostrara el color azul.

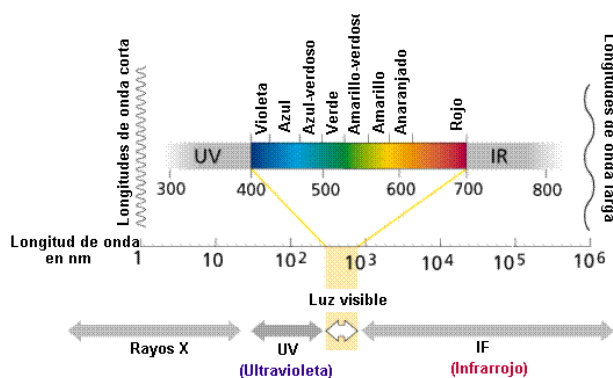


Imagen 30 Espectro de la luz

De esta forma se alcanza el final de la banda I, posteriormente se obtendrán las bandas II y la banda III. Los colores de la banda se llaman colores de primer orden. En la segunda banda la secuencia de aparición de los colores será la misma que en la primera, siendo la única diferencia el intervalo de longitud de onda. No todos los colores aparecen en todas las bandas. La secuencia de aparición de los colores será por tanto amarillo, rojo, violeta, azul y verde.

Color de la película	Numero de película					
	I		II		III	
	nm	A	nm	A	nm	A
Amarillo	20	200	115	1150	245	2450
Rojo	43	430	165	1650	290	2900
Azul	55	550	195	1950
Verde	225	2250	340	3400

Tabla 6 Color de la película

La deposición de película para metalografía en color es conocida desde hace muchos años, puesto que eran conocidos los reactivos Murakami, Groesbeck y Malette. Durante los años 50 los metalografos franceses estuvieron muy activos descubriendo nuevos ataques químicos basados en disoluciones de dicromato de sodio, nitrato de sodio, nitrito de sodio y bisulfito de sodio. Vilella y Kindle probaron ataques basados bisulfito de sodio y buscaron usos en los aceros. Hoy en día estos ataques no son comunes para los aceros en general. Los ataques electrolíticos mediante soluciones de bases fuertes también produce películas en diferentes fases de los aceros.

No todos los ataques químicos, ya sean mediante inmersión o mediante electrolisis generan el mismo tipo de película ni en la misma localización. Puesto que en función de los reactivos se pueden generar tinción de algunas fases y de otras no, facilitando en algunos casos la diferenciación de la microestructura a analizar. Esto se debe a que la película es el producto de una reacción química controlada entre la superficie de la muestra y el reactivo.

Beraha denomino de forma diferente a las partes que actualmente conocemos como anódicas y catódicas a las que hoy en día conocemos. Actualmente la parte anódica es la parte que reacciona fácilmente en un ataque y catódica la parte que necesita una mayor capacidad de corrosión para su ataque. Beraha fijo una misma denominación indistintamente de la zona afectada por un ataque. Denominó parte anódica a la matriz, y la parte catódica a las partículas (óxidos, carburos, componentes intermetálicos). Los ataques químicos anódicos, es decir los ataques químicos que graban solamente la matriz son más sensibles a la orientación metalográfica viéndose influidos el espesor de la película y en consecuencia el color producido. Este no es el caso de los reactivos catódicos que permanecen con el mismo color en diferentes orientaciones metalográficas. Existen también agentes que generan películas en la parte catódica y en la anódica, son los llamados reactivos complejos.

Reactivos que depositan una película de sulfito son generalmente anódicos, mientras que los reactivos que depositan selenio o molibdato son generalmente catódicos. En los ataques de deposición de una película de sulfito, selenio o molibdato es necesario el ataque por inmersión no pudiendo realizarse una replica metalográfica.

1.7.4.3 Reactivos basados en solución de metabisulfito

En el ataque químico basado en el reactivo metabisulfito, el principal más importante elemento, es el ion $(\text{S}_2\text{O}_5)^{2-}$. La sal metabisulfito en solución acuosa genera SO_2 , H_2S y H_2 . El SO_2 actúa como despasivador de las superficies pasivadas que se pueden encontrar por ejemplo en los aceros inoxidable. El compuesto hidrogenado, H_2S , suministra S^{2-} para la formación de la película de sulfito con el ion metálico de la muestra (Fe, Ni).

El ion tiosulfato $(\text{S}_2\text{O}_5)^{2-}$ en medio ácido se disocia formando S y SO_2 y si además se encuentra en presencia de la muestra metálica se produce S^{2-} necesario para la formación de película de sulfito y para generar unas condiciones de despasivado en la superficie de la muestra necesarias para el ataque de aceros inoxidables.

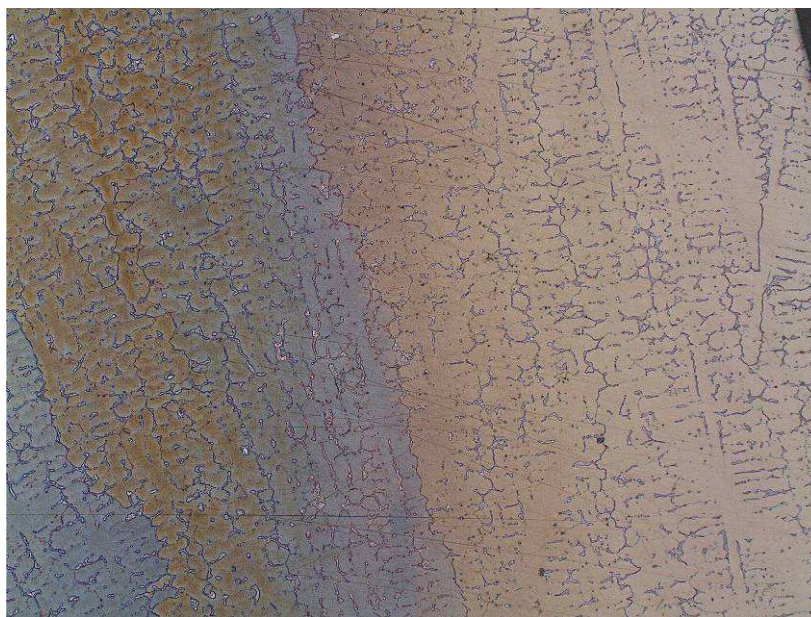


Imagen 31 Beraha

Beraha investigo la adición de varios tipos ácido, en el ataque químico en medio ácido, para dar una solución a los aceros resistentes a la corrosión y resistentes a altas temperaturas. Puesto que en las muestras con base níquel o base cobalto no se podían obtener buenos resultados. Puesto que el mayor problema que genera este tipo de materiales es la inconsistencia en el comportamiento de la coloración. Por lo que para cada material se deben tener en cuenta varios parámetros como son la temperatura en el reactivo, tiempo, las condiciones de la superficie, la composición química del reactivo y el valor del pH del reactivo. Pues para la obtención de un ataque sólido es necesario que el pH del reactivo se encuentre entre 2 y 3, que debe ser ajustado entre ácido nítrico e hidróxido de amonio. Otro problema que generan este tipo de aleaciones es su tendencia natural a autopasivarse rápidamente en presencia de oxígeno. Por lo que deben ser atacadas químicamente después de pulir la muestra.

Las variaciones que planteo Beraha fueron

Reactivos	B0	BI	BII	BIII	BIV	BV
HCl(%) en H ₂ O	0.6	16.7	33.3	40	50	66.7
NH ₄ FHF	0	2	4	5	5	2-10
K ₂ S ₂ O ₅	1	0.1-0.6	0.3-0.8	0.3-1.0	0.3-0.8	0.6-1.0
Na ₂ S	0	0	0.1-0.25	0.1-0.25	0	0
CuCl ₂	0	0	0	1	1	1
FeCl ₃	0	0	0	0	1-1.5	1-3

Tabla 7 Composiciones de ataque Beraha

Estas variaciones fueron continuadas por Lichtenegger y Bloech que plantearon un ataque químico diferentes para aceros resistentes a la corrosión y a altas temperaturas, fue aumentar el contenido en bifluoruro de amonio. Este hecho genera que se produzca una fuerte reacción endotérmica.

Mediante la adición de bifluoruro de amonio se produce una mejora en la fijación de la película sobre la muestra

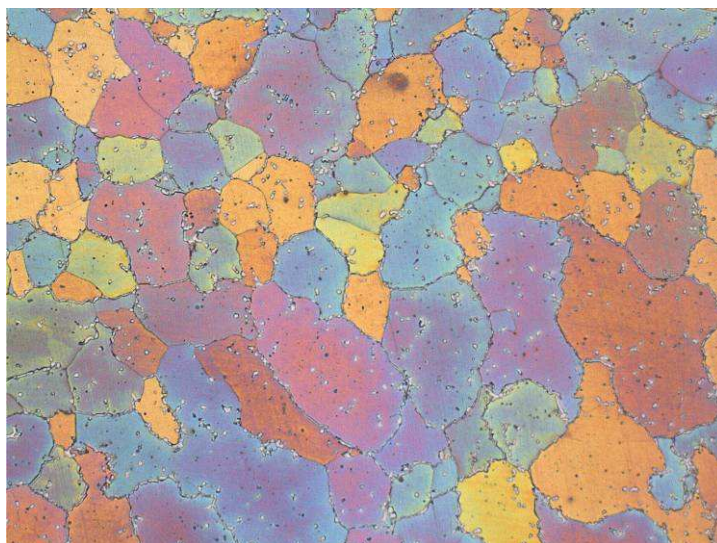


Imagen 32 Beraha más adición de Bifluoruro de amonio

1.8 METALOGRAFÍA PARA ACEROS REFRACTARIOS

La composición y modo de empleo de los siguientes ataques químicos son aproximados. Cada aleación tiene una respuesta distinta a los agentes oxidantes. De tal modo que la composición química de cada aleación restringe las instrucciones. Tres tipos de reactivos son los que comúnmente se emplean para aceros refractarios:

- Ácido concentrado o diluido, aplicado por inmersión o réplica metalográfica de la muestra.
- Ferrocianuros alcalinos, usados a temperatura ambiente o caliente, mediante inmersión de la muestra.
- Ataques electrolíticos.

1.8.1 Delineación general

	Composición	Comentarios
1	3 Partes de glicerol 2-3 Partes de HCl 1 Parte de HNO ₃	Gliceregia. Se debe preparar la disolución en el momento de usarla. No almacenar. Extraer la muestra cuando este la disolución naranja. Se puede usar por inmersión o por réplica metalográfica. 5 – 60 segundos
2	5g CuSO ₄ 50 ml HCl 50 ml H ₂ O	Marble's Ataque por inmersión o por réplica metalográfica durante 5 – 60 segundos. Revela el borde de grano y fases secundarias
3	5 ml H ₂ SO ₄ 3 ml HNO ₃ 92 ml HCl	Añadir el H ₂ SO ₄ sobre el HCl, posteriormente añadir el HNO ₃ . Parar el ataque cuando la disolución este naranja. No almacenar y usar en una campana. Tiempo 10-30 segundos
4	20 ml HNO ₃ 60 ml de HCl	Aqua regia Usar en una campana. No almacenar. Sumergir o realizar réplica. Tiempo durante 5-60 segundos. Ataca fase σ , revela bordes de grano y carburos.
5	50 ml HCl 1-2 ml H ₂ O ₂ (30%)	Ataque a la fase γ' . Sumergir durante 10-15 segundos.
6	50 ml HCl 50 ml H ₂ O	Ácido clorhídrico 50% Delinea la ferrita. Sumergir la muestra
7	1 g Ácido pícrico 5 ml HCl 100 ml Etanol	Vilella's Sumergir la muestra
8	5 g FeCl ₃	Sumergir a realizar réplica metalográfica.



	15 ml HCl 60 ml Metanol	
9	5-10 ml HCl 100 ml H ₂ O	Aplicar 3 V, 2-10 segundos
10	50 ml HNO ₃ 50 ml H ₂ O	Aplicar a 2 V
11	5.6 g KOH 100 ml H ₂ O	Aplicar 1.5V durante 1 segundo. Oscurece la fase σ sin delinear otras fases.

Tabla 8 Ataques para delineación de estructura

1.8.2 Formación de película

1	10 g K ₃ Fe(CN) ₆ 10 g KOH 100 ml H ₂ O	Murakami Oscurece los carburos permaneciendo sin atacar la fase σ . Sumergir la muestra durante 15 segundos
2	10 g K ₃ Fe(CN) ₆ 10 g KOH 100 ml H ₂ O 70 °C	Murakami en disolución caliente Se utiliza cuando con el ataque Murakami a temperatura ambiente no se han coloreado los carburos. Sumergir durante 15 segundos, una sobre exposición provoca la deposición de pequeños cristales en la superficie de la muestra
3	30 g K ₃ Fe(CN) ₆ 30 g KOH 60 ml H ₂ O	Emmanuel Sumergir durante 15 segundos. Ataca la fase σ , los carburos son muy poco atacados o sin atacar.
4	25 ml NH ₄ OH 50 ml H ₂ O ₂ 3% 25 ml H ₂ O	Comúnmente usado una vez la estructura de la muestra se encuentre delineada. Se realiza por inmersión
5	10g K ₃ Fe(CN) ₆ 10 g NaOH 100 ml H ₂ O	Comúnmente usado una vez la estructura de la muestra se encuentre delineada. Se realiza por inmersión
6	4g NaOH 10g KMnO ₄ 85 ml H ₂ O	Comúnmente usado una vez la estructura de la muestra se encuentre delineada. Se realiza por inmersión
7	2g Ácido pícrico 25g NaOH 100 ml H ₂ O	Comúnmente usado una vez la estructura de la muestra se encuentre delineada. Se realiza por inmersión



8	NH ₄ OH Concentrado	Aplicar 6V durante 30 segundos. Colorea los carburos. La fase σ se colorea partir de los 40 segundos
9	10N KOH	Aplicar 3V durante 25. Ataca a los carburos y la fase σ
10	1N KOH	Aplicar 2V durante 40 segundos. Ataca los carburos.
11	1-2 g CrO ₃ 100 ml H ₂ O	Aplicar 2-3V durante 10s. Ataca a los carburos
12	10g Ácido Oxálico 100ml H ₂ O	Aplicar 6V durante 2-5 segundos. Ataca la matriz revelando los carburos y fases secundarias
13	33.3 ml HCl 66.7 ml H ₂ O 1 g K ₂ S ₂ O ₅ 4 g NH ₄ FHF	Beraha II Sumergir la muestra entre 60-150 segundos. Colorea la matriz, dejando sin atacar los carburos.
14	40 ml HCl 60 ml H ₂ O 0.3-1 g K ₂ S ₂ O ₅ 5 g NH ₄ FHF	Beraha III Sumergir la muestra entre 60-150 segundos. Colorea la matriz, dejando sin atacar los carburos. Mejora los resultados del ataque Beraha II en aceros de mayor protección a la corrosión
15	66.7 ml HCl 33.3 ml H ₂ O 0.6-1 g K ₂ S ₂ O ₅ 5 g NH ₄ FHF 1g CuCl ₂ 1-1.5g FeCl ₃	Beraha IV Sumergir la muestra entre 60-150 segundos. Colorea la matriz, dejando sin atacar los carburos. Mejora los resultados del ataque Beraha II en aceros de mayor protección a la corrosión
16	66.7 ml HCl 33.3 ml H ₂ O 0.6-1 g K ₂ S ₂ O ₅ 2-10 g NH ₄ FHF 1g CuCl ₂ 1-3g FeCl ₃	Beraha V Sumergir la muestra entre 60-150 segundos. Colorea la matriz, dejando sin atacar los carburos. Mejora los resultados del ataque Beraha II en aceros de mayor protección a la corrosión

Tabla 9 Ataque para formación de película



MÉTODO EXPERIMENTAL

1.9 ATAQUE QUÍMICO METALOGRAFICO

Una vez realizada las pruebas entre los diferentes ataque químicos de metalografía de color se requiere saber previamente que elemento se va a diferenciar. Existen dos zonas en una misma muestra, matriz y fases secundarias. Las fases secundarias son compuestos intermetálicos, óxidos y/o carburos. La variedad de ataques metalográficos existentes produce que se deba elegir previamente que zona interesa resaltar matriz o fases secundarias.

1.9.1 Ataque sobre la austenita

Usando ataques anódicos la película se genera sobre la matriz. Se ha probado las distintas variaciones del ataque electrolítico con ácido oxálico y versiones del ataque Beraha. El ataque Beraha con adiciones de cloruro de hierro y adiciones de bifluoruro de amonio en diferentes cantidades y sobre distintas concentraciones de ácido clorhídrico.

1.9.1.1 Electrolítico mediante ácido oxálico (E407 #13)



Imagen 33 HTE Ataque electrolítico con ácido oxálico 10% 3V

PRINCIPIOS

Es un ataque de formación de película por reacción redox debido al aporte externo de potencial. El potencial actúa como agente oxidante y el ácido oxálico actúa como agente corrosivo.

Se forma una película debido a los productos de la reacción produciendo la polarización de la superficie durante el ataque. Se produce una película en un breve espacio de tiempo, a partir del cual la película aumenta notablemente la sobretensión. Al ser la película buena conductora de la corriente la solución comienza a producir residuos sólidos visibles como grandes partículas o película blancas.

COMPOSICIÓN

10 g de ácido oxálico

100 ml de agua

6 segundos para G 4852 Micro y ET45 Micro a 6V

3 segundos para HTE a 3V

1.9.1.2 Ataque Beraha (E407 #212)

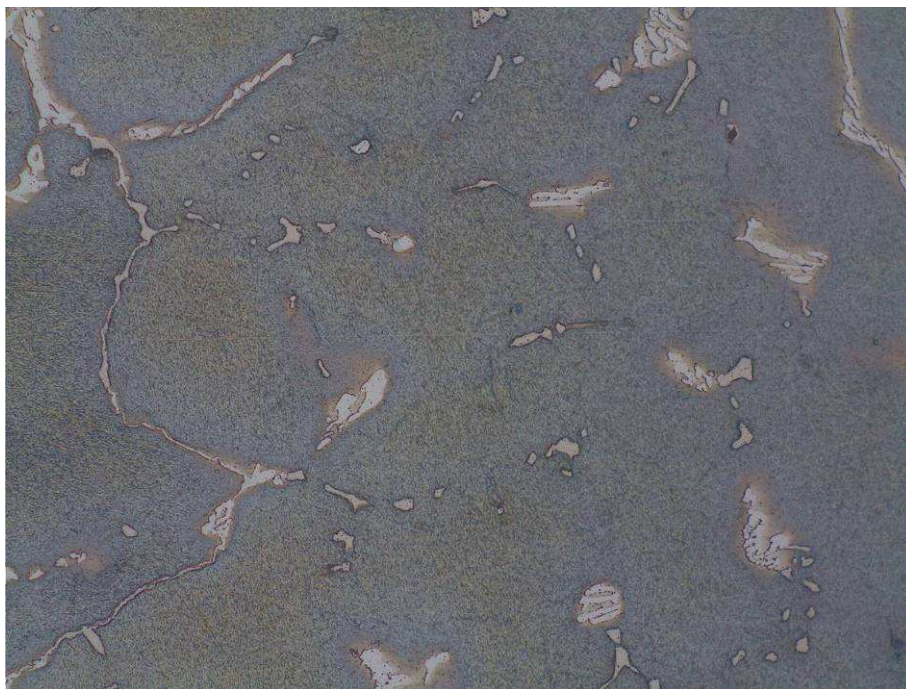


Imagen 34 G4852 Micro Ataque Beraha 0.6g metabisulfito de potasio

PRINCIPIOS

El ataque Beraha es un ataque electroquímico de formación de película de sulfuro. Para la formación de esta película en aceros inoxidable es necesaria la reacción en medio ácido. Esta disolución ácida está formada por ácido clorhídrico y agua. La cantidad de ácido de clorhídrico necesario aumenta en aceros con más resistencia a la corrosión. El metabisulfito de potasio en disolución ácida y en presencia de metal se transforma generando SO_2 , H_2S y H_2 y S . El SO_2 actúa como reactivo despasivador para las superficies de aceros inoxidable. El H_2S suministra S^{2-} para la formación de la película de sulfuro con los iones de hierro y/o níquel que se encuentran en la matriz.

COMPOSICIÓN

33 ml de HCl y 67 ml H_2O o 50 ml de HCl y 50 ml
0.6 – 1 g de metabisulfito de potasio
60 – 120 segundos

1.9.1.3 Ataque Beraha más cloruro de hierro (E407 #212+ FeCl_3)

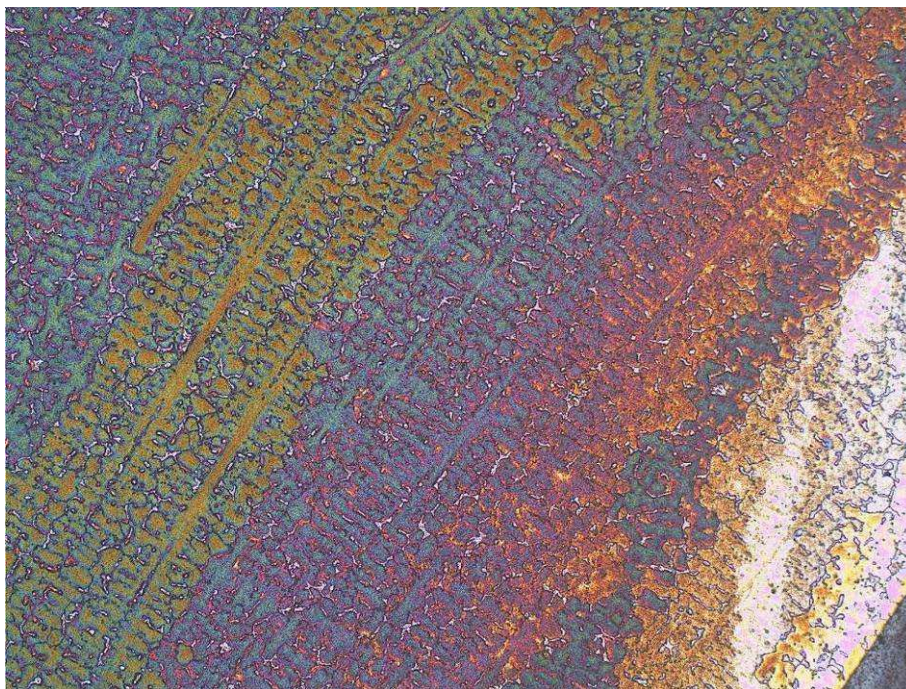


Imagen 35 G4852 Micro Ataque Beraha 0.6g metabisulfito de potasio + 1g de cloruro de hierro

PRINCIPIOS

Los fundamentos de este ataque son los mismos que el ataque Beraha. La adición de cloruro de hierro como reactivo se utiliza para mejorar la fijación de la película de sulfuro en aceros inoxidables de grados intermedios. El cloruro de hierro aporta los iones cloruro dotando a la disolución de una mayor capacidad corrosiva, para mejorar formación de una película sobre la superficie a partir de los iones de azufre contenidos en metabisulfito de potasio.

COMPOSICIÓN

33 ml de HCl y 67 ml H_2O o 50 ml de HCl y 50 ml
0.6 – 1 g de metabisulfito de potasio
1 – 1.5 g cloruro de hierro
60 – 120 segundos

1.9.1.4 Ataque Beraha más bifluoruro de amonio (E407 #212+ NH_5F_2)

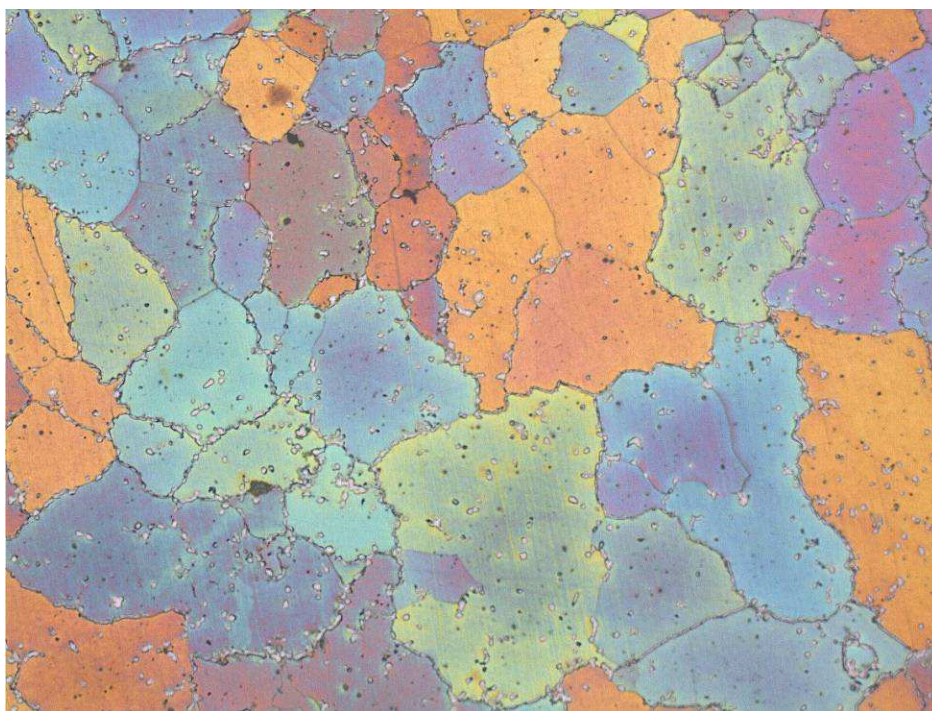


Imagen 36 ET45 Micro 1g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ + 1.5 g FeCl_3 + 2g NH_5F_2

PRINCIPIOS

Comparte principios con el ataque Beraha y el Beraha con adiciones de cloruro de hierro. Se adiciona bifluoruro de amonio para grados superiores debido a la superior capacidad de corrosión que tienen los iones de flúor en comparación con los iones de cloro. De esta forma los iones fluoruro facilitan la deposición de la película en aleaciones resistentes a la corrosión. De igual forma que en los ataques anteriores la película esta formada por iones de azufre obtenidos como producto de la reacción de metabisulfito de potasio.

Se emplea este ataque para aceros resistentes a altas temperaturas y especialmente en base de cobalto. Las condiciones de ensayo, en este caso son muy específicas. Se debe realizar a temperatura ambiente y en recipiente de plástico. La preparación del reactivo solo puede mantenerse durante cuatro horas.

COMPOSICIÓN

33 ml de HCl y 67 ml H_2O o 50 ml de HCl y 50 ml
0.6 – 1 g de metabisulfito de potasio
1 – 1.5 g cloruro de hierro
2- 20 g de bifluoruro de amonio
60 – 120 segundos
2.5 – 3.5 pH

1.9.2 Ataque sobre los carburos

En contraposición se encuentra el ataque metalográfico catódico. Este ataque se produce sobre las zonas catódicas o fases secundarias. Como se ha mencionado con anterioridad hace referencia a los elementos metálicos, carburos. En este caso se han probado distintos tipos de ataques: Murakami, electrolítico con hidróxido de potasio, electrolítico con hidróxido de sodio y electrolítico con hidróxido de amonio.

1.9.2.1 Murakami

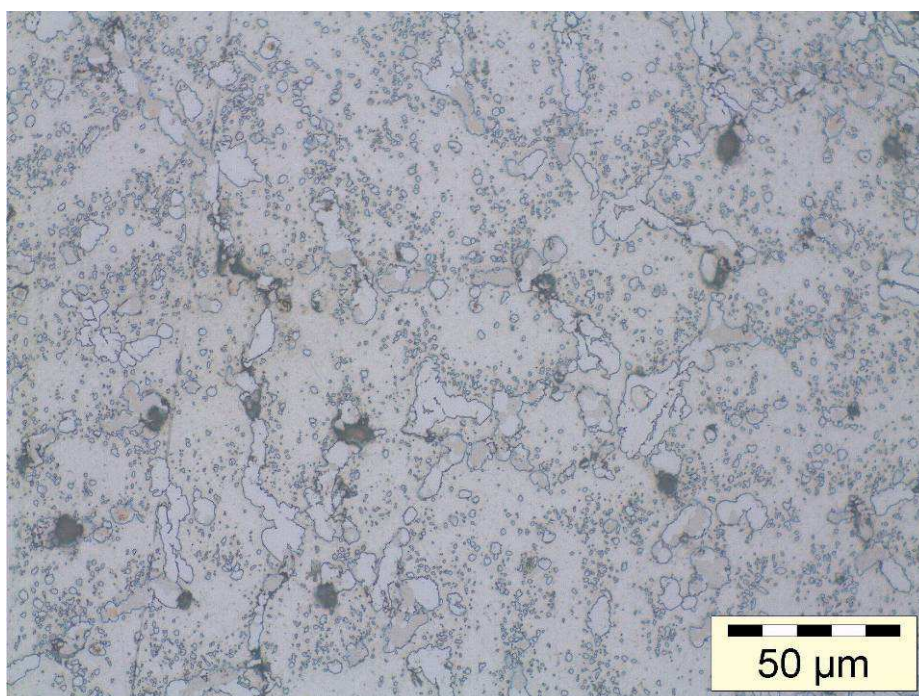
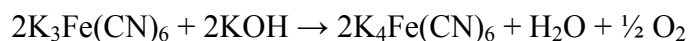


Imagen 37 G852 Micro 10g $K_3Fe(CN)_6$ + 10g KOH + 100ml H_2O

PRINCIPIOS

El ataque Murakami se basa en el reactivo Hexacianoferrato de potasio. Este ataque no solo es usado para aceros inoxidables, pues oscurece la fase sigma como también oscurece los carburos. El Hexacianoferrato de potasio reacciona con el Hidróxido de potasio y produce ferrocianuro de potasio



El ferrocianuro de potasio actúa como oxidante. Si un constituyente es o no es atacado, depende de la respuesta a la pasivación del constituyente.

COMPOSICIÓN

Tiene multitud de variantes en su composición. La principal y más común esta formada:

10 gramos de Hexacianoferrato de potasio
 10 gramos de Hidróxido de potasio
 100ml de agua

La cantidad de sus reactivos y la variación de la temperatura de ensayo a la que se encuentre puede distinguir entre la delineación de la fase sigma o de los carburos. En el caso de la composición Murakami estándar en temperatura ambiente oscurece los carburos. Mediante la misma composición y a 75°C de temperatura oscurece la fase sigma.

Realizando el ensayo a temperatura ambiente pero variando sus composiciones podemos observar la misma diferenciación entre fases. En el siguiente diagrama ternario se representan las fases atacadas dependiendo de la composición química del reactivo.

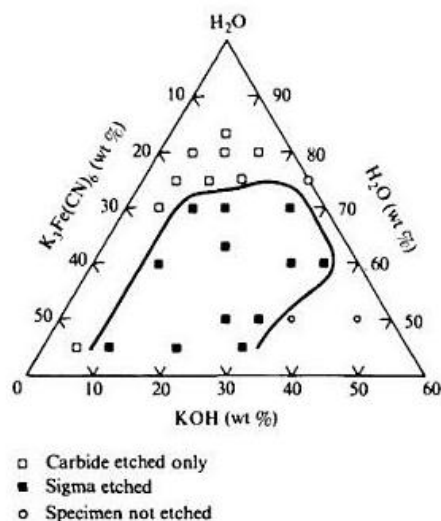


Imagen 38 Diagrama de Kegley sobre el ataque Murakami a temperatura ambiente

1.9.2.2 Electrolítico con hidróxido de potasio

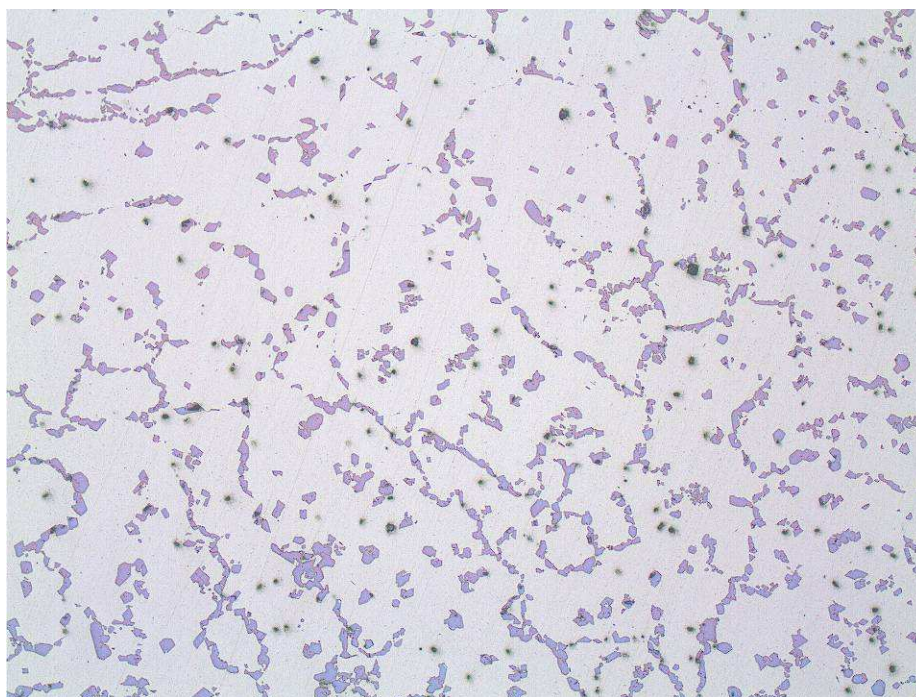


Imagen 39 ET45 Micro 1.8 V Disolución 1N

PRINCIPIOS

Este ataque se clasifica como un ataque electrolítico catódico de formación de película. En este ataque se genera una película sobre los carburos de cromo. Se comporta de similar modo que el resto de los ataques electrolíticos y con los mismos principios de formación de película.

Las características que le diferencian del resto son el tiempo de ataque y la luminosidad de su película. El tiempo de ataque es amplio permitiendo un control sobre la formación de la película. Debido a su carácter electrolítico siempre se produce repetibilidad, generándose siempre el color requerido con el mismo tiempo de exposición. La luminosidad de la película es una cualidad implícita en la composición de la película, por lo que no se puede alterar para mejorar un contraste un de imagen.

COMPOSICIÓN

Disolución 1N de Hidróxido de potasio

1.8V

50 – 100 segundos

1.9.2.3 Electrolítico con hidróxido de amonio (E407 #102)

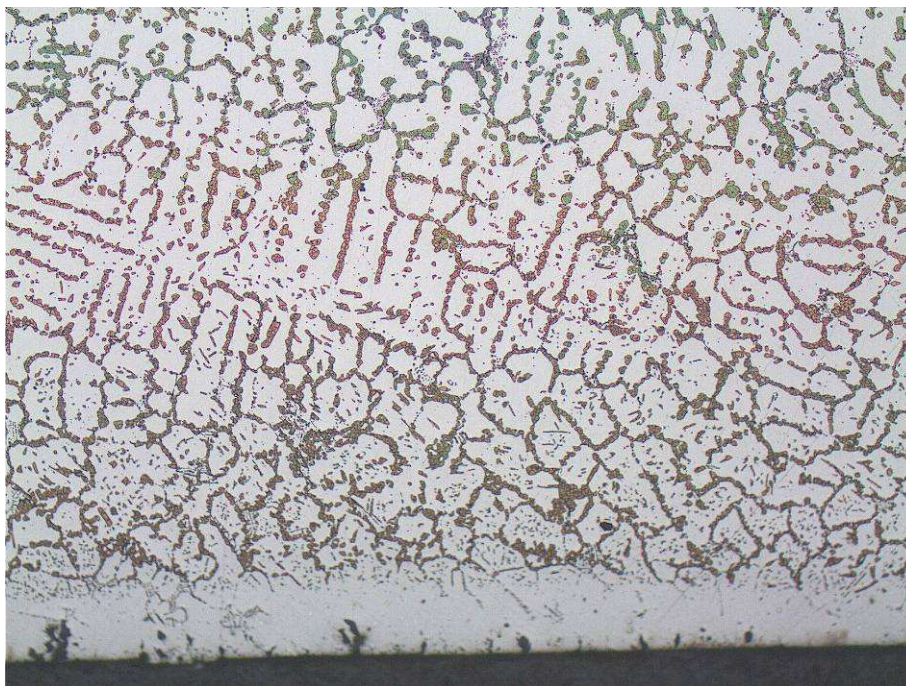


Imagen 40 G 4852 Micro 5.8 V Disolución 3% NH_4OH

PRINCIPIOS

Se clasifica a este ataque como ataque electrolítico catódico de formación de película. Comparte principios en materia de formación de película y en materia de principios de ataque electroquímico. La polarización de la superficie de la muestra se realiza en esta disolución mediante un potencial fijo de 5.8V. Se produce una polarización que genera la película, con el paso del tiempo la polarización entra en la zona de transpasividad donde la película generada no aumenta de tamaño.

COMPOSICIÓN

Disolución 3% de Hidróxido de amonio

5.8V

50 - ∞ segundo



1.10 ENSAYOS REALIZADOS

1.10.1 Método de carburización

1.10.1.1 Introducción

El ensayo de carburización responde a la necesidad de la simulación del deterioro que sufren los tubos a lo largo de su vida en servicio. En el ensayo se producen unas condiciones similares a la deposición de carbono, que se forman en la parte interior del tubo de craqueo de etileno durante operación. La atmósfera dentro del tubo en servicio esta formada por CO, CO₂, H₂, H₂O e hidrocarburos en equilibrio.

1.10.1.2 Practicas de carburización

Para la realización de la carburización de piezas existen diferentes métodos. Para la realización de ensayos de carburización sobre tubos de craqueo de etileno, existen dos sistemas diferentes. Este ensayo se realizara con los parámetros recomendados por Grabke y dentro de los rangos que dicta la norma NACE TM-0498-2002 para ensayos de carburización.

ENSAYO DISCONTINUO DE CARBURIZACIÓN MEDIANTE GAS

En la mayor parte de los estudios realizados bajo este tipo de ensayo se han realizado con diferentes mezclas en porcentaje de H₂-CH₄. La gran ventaja que presenta el metano en comparación con otros hidrocarburos es su mayor estabilidad a bajas temperaturas y no deposita grafito en el horno.

El estudio del tubo de craqueo de etileno mediante este método implica la utilización de una temperatura que se debe de encontrar 1050 y 1150 °C. La deposición de carbón en este ensayo se encuentra cuando la cinética de la reacción se encuentre en $a_c > 1$. Para que esto ocurra se recomienda una mezcla de H₂- 2% CH₄. Aunque en este ensayo hay condiciones por las cuales el óxido de cromo no es estable, el óxido de silicio si se encuentra en condiciones de estabilidad. La estabilidad de estos óxidos durante este ensayo viene determinado por el coeficiente p_{H_2O}/p_{H_2} .

El uso de este ensayo es usado para obtener cinética de corrosión a altas temperaturas, especialmente en exposiciones de entre cientos a miles de horas. En este estudio la muestra antes de introducirla debe ser medida y pesada, luego ya es introducida en el ambiente corrosivo durante un tiempo conocido.

Cuando la muestra esta en este ambiente se enfría a temperatura ambiente, se extrae se vuelve a medir y pesar. Este proceso produce unos ciclos térmicos, que en cierta forma se asemejan a los ciclos que deben soportar las aleaciones durante operación y las paradas accidentales. El análisis de los datos de este ensayo aporta datos para poder evaluar la cinética de la carburización en las aleaciones.

Los tiempos de exposición vienen determinados en función de la temperatura de ensayo. Si se selecciona una temperatura entre 900 a 1050 °C el tiempo de exposición debe encontrarse entre el margen de 100 a 3000 horas. Si aumentamos la temperatura de ensayo la muestra se carburizará en menor tiempo, por lo que el tiempo necesario se verá disminuido a un margen de entre 50 a 1000 horas.



La elección de la composición de gas de ensayo depende de que estudio queramos realizar. Si el estudio lo quieres realizar con una temperatura superior a 1000 °C y una composición de H₂- 1%CH₄ obtendrás un proceso similar del funcionamiento en algunos procesos. Bajo esta condiciones tienes una actividad de carbono $a_c < 1$. A diferencia de lo que se obtiene con temperaturas superiores a 1000°C y una composición química del gas H₂- 2%CH₄ donde los resultados que se obtienen hacen referencia a las condiciones correspondientes a los tubos de craqueo con deposición de carbono en la superficie interna.

ENSAYO MEDIANTE “PACK CARBURIZATON TESTING OF ALLOYS FOR STREAM CRACKING TUBES”

Este ensayo está diseñado especialmente para carburizar aleaciones usadas en tubos para craqueo de etileno. Este método deriva del método de cementación por empaquetado, proceso usado para el endurecimiento de la superficie de aceros. En este proceso, la muestra es introducida en recipientes con granos de grafito y a elevadas temperaturas superiores a 900°C.

En este ensayo se introducen granos de grafito con bajo contenido en azufre en el interior de la sección del tubo. Se cierra mediante una tapa la parte superior de la sección del tubo y se introducen en un horno de Mufla a altas temperaturas. El grafito se transforma en CO y CO₂, este gas difunde carbono en la superficie de la muestra de acero.

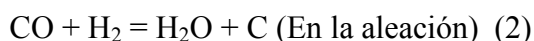
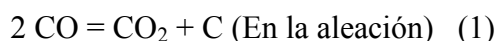
En temperaturas inferiores a 1050°C las aleaciones estudiadas forman una capa protectora de óxido de cromo que impide una carburización notoria en los materiales. Superando esta temperatura el deterioro de la capa protectora de óxido de cromo es termodinámicamente posible.

Esta temperatura puede ser superada accidentalmente en proceso o en algún punto caliente localizado durante el decoquizado. El óxido de cromo se transforma en carburo de cromo de tal forma que la capa de protección existente será únicamente de óxido de silicio o de óxido de aluminio en el caso del HTE.

El rango de temperaturas en este ensayo se delimita entre 1050°C y 1150°C de forma isoterma durante la realización del mismo.

El ensayo se realiza en varios periodos de exposición, la duración de la exposición puede variar entre 50 y 300h. La muestra debe contener siempre granos de grafito, de forma que el tiempo de exposición viene determinado por la temperatura y la rapidez con la que el grafito se transforma.

La actividad del carbono es una variable termodinámica que se calcula mediante el equilibrio de gases como CO-CO₂, CO-H₂-H₂O, H₂-CH₄. La actividad de carbono es igual a uno cuando se encuentra en equilibrio con el grafito. En los procesos industriales generalmente no se encuentran los gases en equilibrio, por lo que el carbono se introduce en la muestra. Esta condición es simulada mediante este ensayo de forma que el grafito se introduce en el material, siguiendo las ecuaciones:



Mediante el ensayo tiene lugar la primera reacción.

1.10.2 Elección de método de carburización

La elección del método de carburización es una decisión entre carburización mediante gas y la carburización por empaquetamiento mediante granos de grafito.

Las ventajas que ofrece la carburización por gas son el menor tiempo necesario para carburización una muestra y la no deposición de grafito sobre horno. Las desventajas son el equipamiento requerido para comenzar el ensayo.

La carburización por empaquetado tenía las ventajas de conocer una experiencia previa, ya se habían realizado ensayos con este método. La disponibilidad de los granos de grafito y la norma específica para tubos de craqueo de etileno de la NACE que marca las condiciones de ensayos.

Los inconvenientes son una carburización heterogénea de a lo largo de la altura del tubo, menor duración de ciclo de carburización y la posibilidad de la carburización de muestras de las resistencias del horno.

En el transcurso de este ensayo las resistencias del horno se carburizaron. La propia geometría de las resistencias, forma de muelle, provocó una rotura frágil como efecto de la carburización.

Los ciclos largos generan un consumo de granos de grafito dejando la parte superior de la altura del tubo sin contacto con granos de grafito



Imagen 41 Vista ensayo carburización con ciclo finalizado

Se realizó un estudio para conocer como se veía influida la difusión de carbono hacia el tubo en función a la altura en la que se encontrase. Para ello se extrajeron 4 muestras de la sección longitudinal en la siguiente disposición

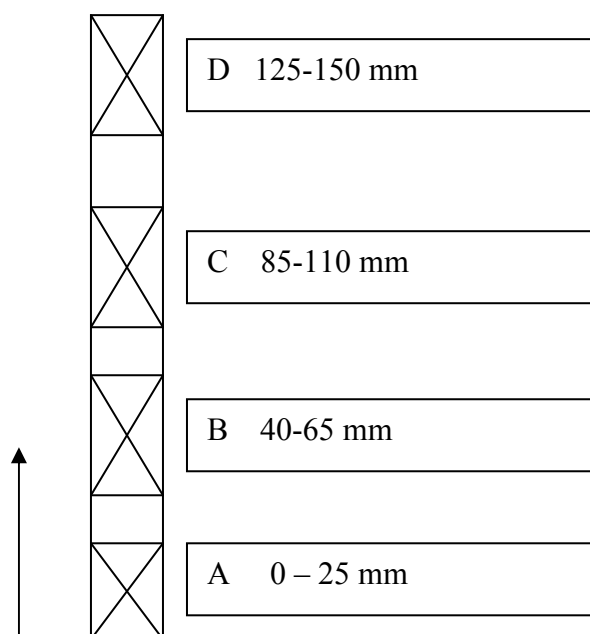


Tabla 10 Disposición de muestras

Todas las muestras tenían una longitud de 25mm y se realizaron 25 análisis de imagen por muestra y espesor. Los espesores estudiados fueron 0-0.5mm, 0.5-1mm, 1-2mm, 2-3mm.

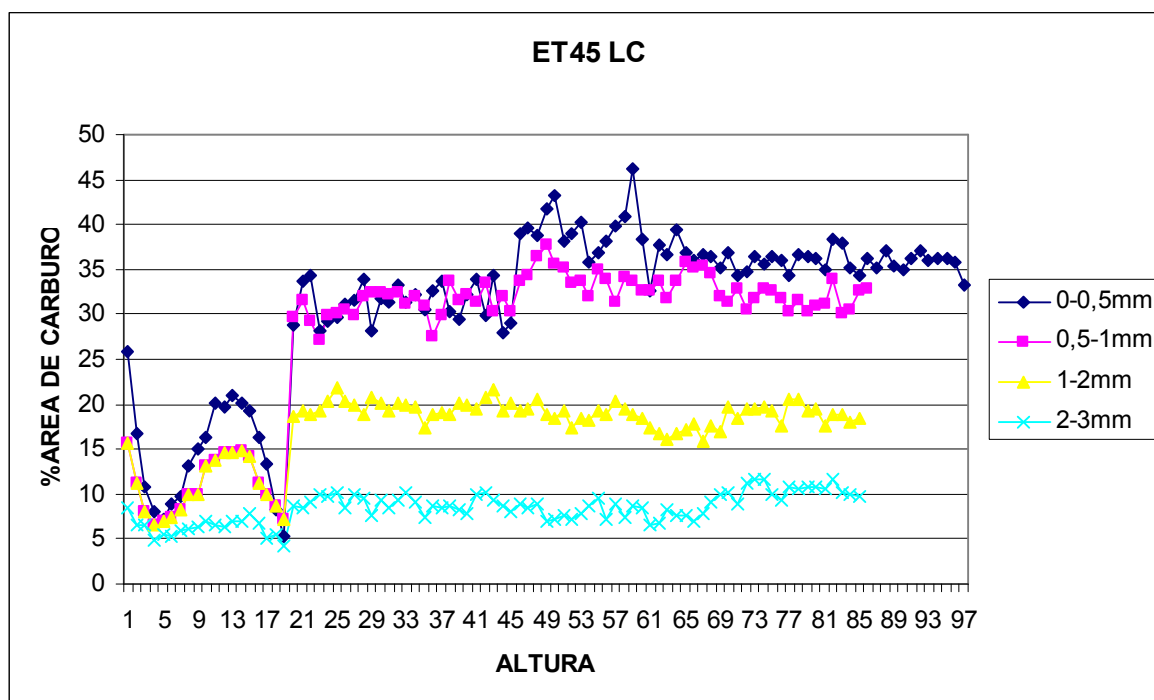


Tabla 11 análisis longitudinal de área de carburos

Los resultados indicaron que la sección menos carburizada era la inferior y la más carburizada era la sección C. La sección D, en algunas muestras, se encontraba menos carburizada que las B y C, como en el caso del G4852M

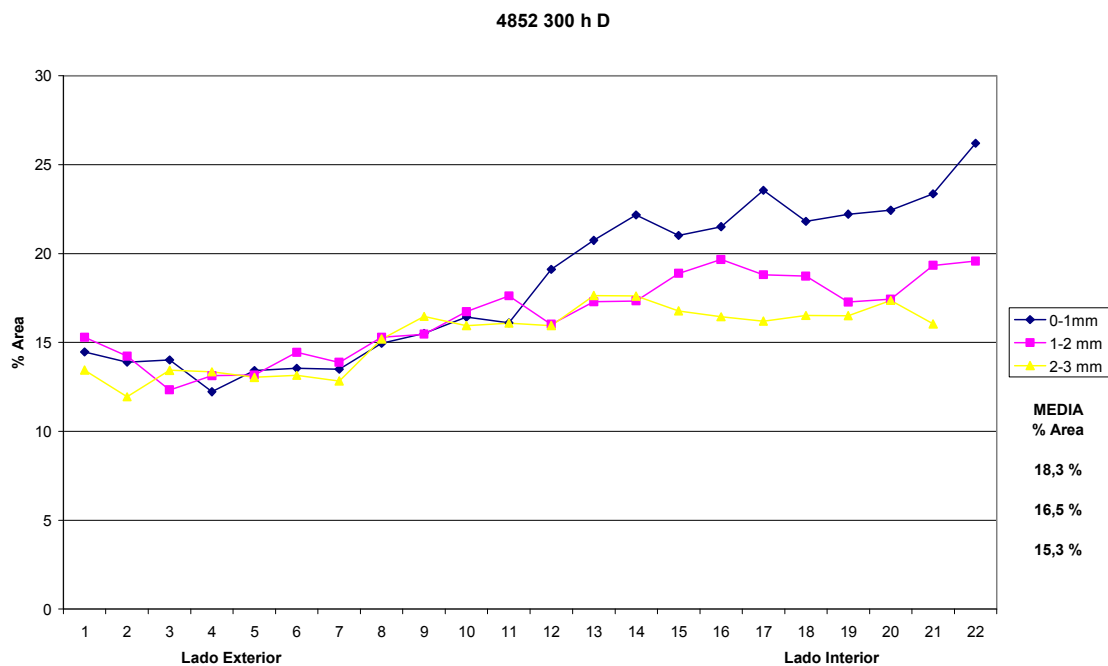


Tabla 12 Análisis de área de carburos muestra G4852M 300h D

Para obtener unas muestras de ensayo con una carburización de similar en contenido en carbono, se cortó una sección de longitud desde B a C.

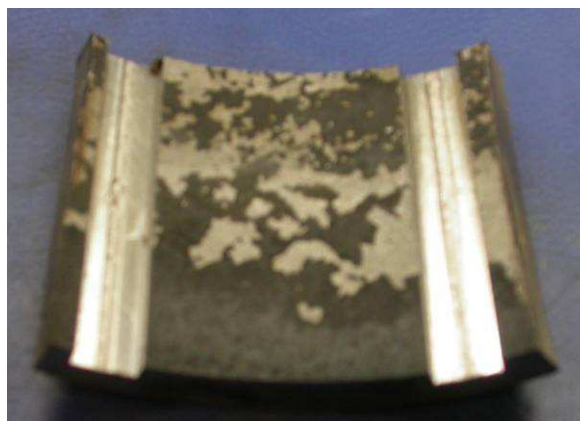


Imagen 42 Localización de la zona de extracción de viruta

En la sección B-C el contenido en área de carburo es similar así nos aseguramos que la carburización longitudinal de la sección es homogénea. Posteriormente estudiamos la carburización radial. Mediante la extracción de viruta en dos zonas de la sección B-C se puede analizar el contenido de carbono y verificar si la carburización es similar en las dos extracciones.

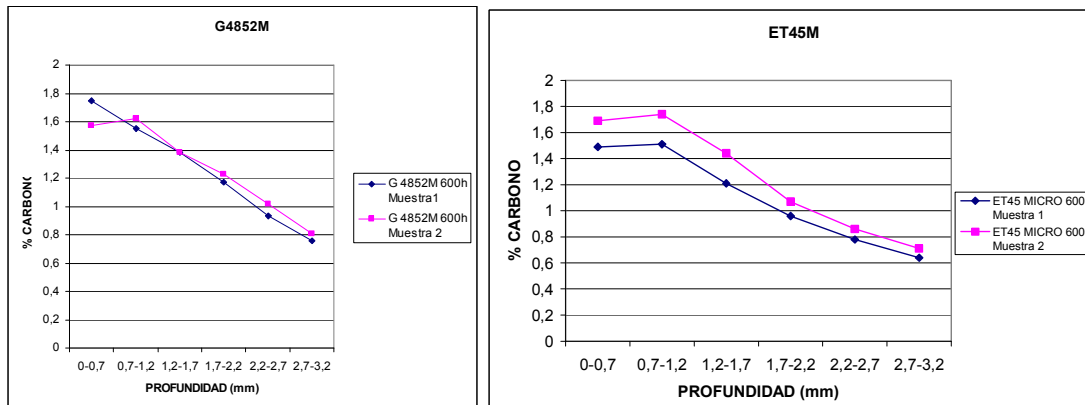


Tabla 13 Porcentaje de carbono contra profundidad (G4852M y ET45M)

En la gráfica de la aleación G4852M se observa un mismo contenido de carbono en las dos secciones. En la gráfica de la aleación ET45M existe una pequeña diferencia entre la sección 1 y 2. En vista de los resultados vamos a suponer que existe homogeneidad longitudinal, en la sección B-C, y una homogeneidad radial.

Aunque en vista de los resultados la suposición no implique un gran error, no se puede asegurar la homogeneidad de ninguna sección, debido a posibles defectos que pueden aparecer localizados de la capa de óxido protectora, que favorecen la penetración de carbono.

1.10.3 Preparación metalográfica

1.10.3.1 Utilización de las muestras metalográficas

La metalografía es usada para la caracterización del material debido a la gran información que aporta sobre el estado del material. Mediante la observación de los carburos, del grano y de la matriz, se puede conocer gran parte de la vida del material, partiendo de su composición química y su proceso de fabricación, hasta el tiempo en operación, temperaturas máximas alcanzadas así como tratamientos térmicos y estimación de vida remanente.

El grano revela el proceso de fabricación y puede revelar si tratamientos térmicos y mediante la observación del estado de los carburos presentes, su morfología indica las temperaturas alcanzadas, fenómenos de corrosión como la carburización. La observación de la matriz da información de otros fenómenos de corrosión como la oxidación interna y la formación de agujeros debido a termofluencia aproxima el tiempo de vida.

En estos materiales se observan carburos de cromo/niobio/titanio embebidos en una matriz austenítica, así como compuestos intermetálicos.

1.10.3.2 Obtención de las muestras

Una vez este carburizada una sección del tubo, se selecciona una sección transversal del tubo. La caracterización de la carburización solo es posible realizarla mediante la observación del espesor de la sección. Debido a la geometría de la pieza carburizada suponemos la homogeneidad a lo largo del radio de la sección carburizada constante, a diferencia de la sección transversal. La sección transversal debido al método de carburización no puede ser homogénea, puesto que con el paso de las horas en un ciclo la parte superior de la sección no tiene contacto con los granos de grafito.

El corte de la sección transversal, debido al tamaño de su sección, se realiza mediante sierra de disco abrasivo. Puesto que la zona se va a ver afectada por el calor, esta sección no será estudiada. El corte de las secciones que van a ser observadas mediante el microscopio óptico se realiza mediante corte en frío con disco abrasivo específica para obtención de muestras metalográficas.

1.10.3.3 Preparación de las muestras

Al igual que en la extracción de las muestras, también se debe tener un especial cuidado en el pulido y lijado de las mismas, ya que el aumento de temperatura de la muestra puede producir un cambio en la microestructura.

La preparación de las muestras se debe realizar mediante el lijado y posterior pulido de las mismas. Para el lijado se utilizan discos de lija refrigerados por agua y para arrastrar las partículas lijadas. Se comienza con lijas de tamaño grueso para ir utilizando lijas de menor tamaño sucesivamente. Los discos de corte son de pequeño espesor (2 mm) para que la zona de corte sea precisa y que no se haga gran destrucción de material. Los discos de lijado van de tamaños de grano desde 120, pasando por 240 y 400, para



terminar con 1200. Después se realiza el pulido de las muestras con discos de pulido impregnados en pasta de polvo de diamante. Se puede realizar también un proceso de reducción paulatina del tamaño del polvo de diamante desde 5 micras, pasando por 3 micras y finalizando con 1 micra. La realización normal es el pulido de las muestras con la pasta de tamaño de polvo de diamante de 3 micras porque el acabado es de calidad suficiente como para su posterior fotografiado o inspección microestructural.

A intervalos se suele limpiar la superficie de la muestra de líquido dispersante de la pasta de diamante y del polvo de diamante mediante el pulverizado de alcohol isopropílico sobre su superficie. No es conveniente la utilización de alcohol metílico por su peligrosidad y tampoco la utilización de alcohol etílico porque este deja una película sobre la superficie.

En ocasiones el pulido es suficiente como para observar la microestructura del material, si bien no se puede llegar a hacer una caracterización total de esta manera. La inspección así realizada se puede utilizar para observar fisuras, inclusiones y en general cualquier tipo de defecto en el que se necesite una observación microestructural pero no hasta un nivel de inspección muy elevado.

Para realizar una inspección total del material se ha de caracterizar en la totalidad la superficie de la muestra y para ello se utilizará el ataque metalográfico.

1.10.3.4 Observación de las muestras

La observación de las muestras fue realizada mediante un microscopio óptico Olympus modelo GX 51 con un aumento en el visor de 10x, equipado con cabezales de 5x, 10x, 20x, 50x y 100x, y un software de análisis de imagen “AnalySIS Docu”.

RESULTADOS

Una vez realizados los ataques metalográficos de contraste de fases, se van a valorar los resultados en función de la precisión en la medida de área de carburo. Se han ensayados dos procedimientos de cálculo de áreas, uno mediante software de análisis de imagen y otro manual siguiendo el procedimiento de la norma ASTM E 562- 02.

1.11 ANALISIS MEDIANTE SOFTWARE

Las mediciones se han realizado con el software de Olympus “Analysis Docu” sobre fotografías obtenidas mediante el microscopio óptico Olympus GX-51.

Una vez obtenida una micrografía el primer paso es la transformación de esta a blanco y negro. La medición resulta más precisa, aunque hay que tener en cuenta posibles desventajas como la transformación de dos colores diferenciados, en el mismo color de grises debido a la luminosidad.

Las opciones de cálculo de fases se activan desde la opción Measure>Set Thresholds. En este punto el usuario define el número de fases existentes en la imagen y el rango dentro de la escala de grises en el que se encuentra cada fase. La gráfica que se muestra en la imagen representa en el eje de abscisas la escala de grises (0-255), y en el eje de ordenadas el porcentaje de píxeles.

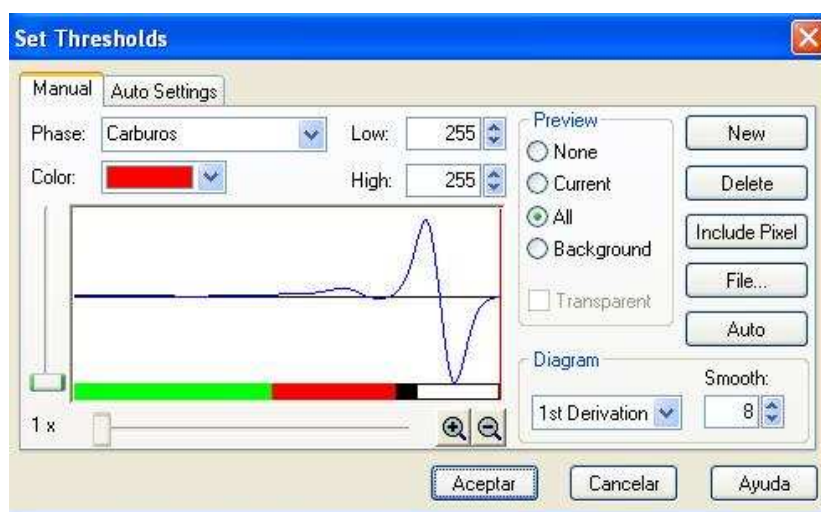


Imagen 43 Cuadro de definición de fases

<p>Oxido Color Verde Rango de escala de grises 0-117 Área 3.08 %</p>	<p>Carburos Color Rojo Rango de escala de grises 118-192 Área 26.04 %</p>
<p>Fase G Color Negro Rango de escala de grises 193-204 Área 7.94 %</p>	<p>Austenita Color Blanco Rango de escala de grises 205-255 Área 62.94 %</p>

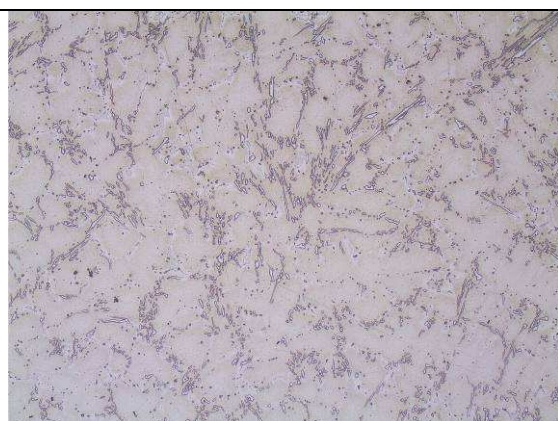


En el momento en que el la imagen estén ajustadas y definidas las fases, mediante la opción Phase Análisis se abre un documento de Excel. La información contenida en este documento es nombre de las fases, el porcentaje de cada fase en la imagen y el rango de tonalidad de cada fase.

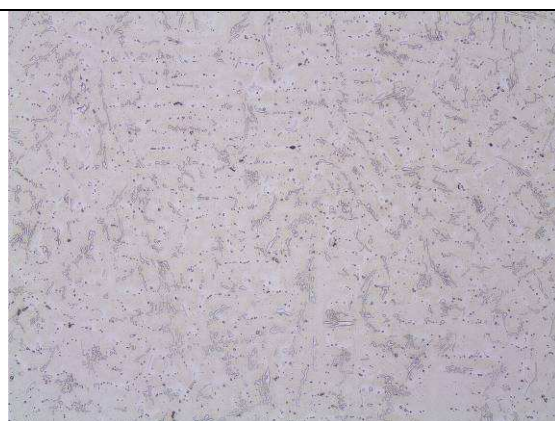
1.11.1 Ataques metalográficos analizados

1.11.1.1 Ataques electrolítico con ácido oxálico

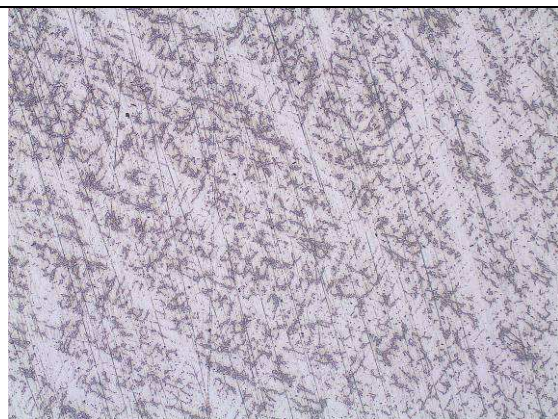
El ataque metalográfico electrolítico con ácido oxálico es un ataque de formación de película sobre la matriz austenítica. En este ataque las variables son la concentración, el potencial y el tiempo. Una sobreexposición provoca un espesor elevado de película y se observa la matriz ennegrecida. Se han ensayado estas variables:



*Imagen 44 HTE Concentración 5%, 3V,
5s*



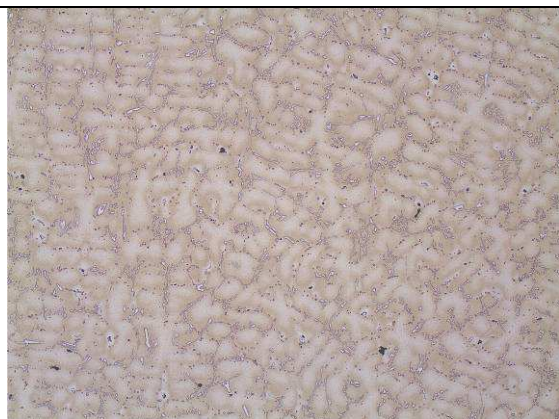
*Imagen 45 HTE Concentración 5%, 3V,
10s*



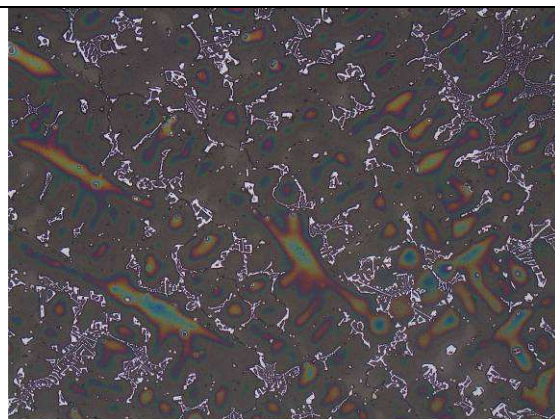
*Imagen 46 HTE Concentración 5%, 2V,
15 s*



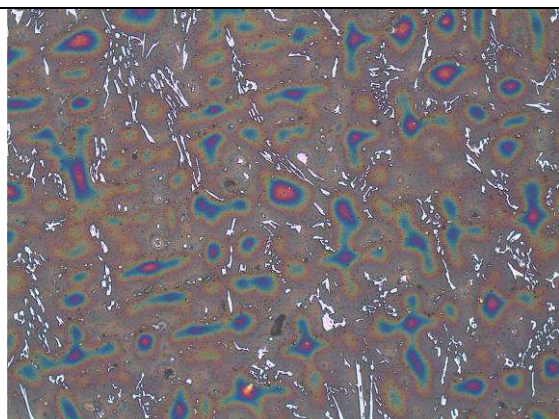
*Imagen 47 HTE Concentración 5%, 2V,
25 s*



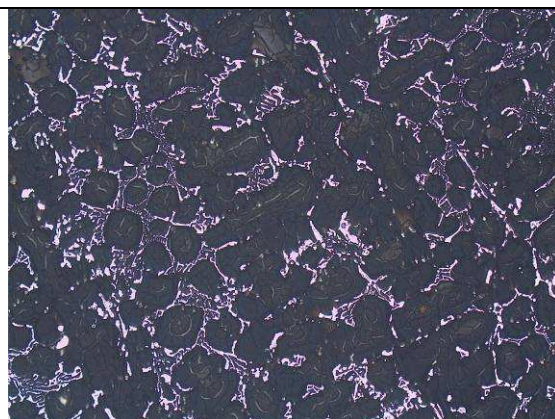
*Imagen 48 HTE Concentración 5%, 4V,
10 s*



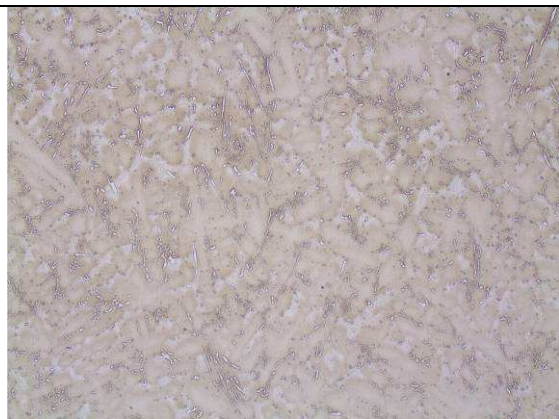
*Imagen 49 HTE Concentración 5%, 4V,
60 s*



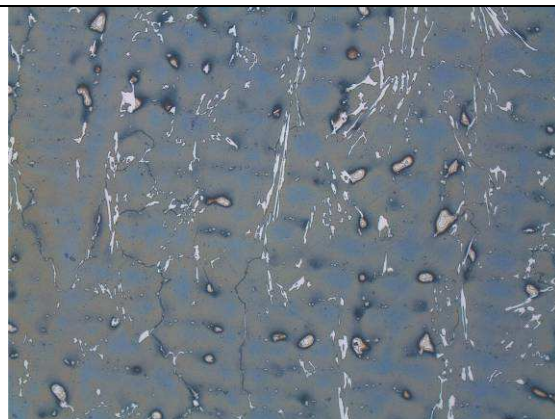
*Imagen 50 HTE Concentración 5%, 6V,
60 s*



*Imagen 51 HTE Concentración 10%, 7V,
60 s*



*Imagen 52 HTE Concentración 5%, 6V,
5 s*



*Imagen 53 HTE Concentración 5%, 6V,
10 s*

En este ataque se buscaron dos posibilidades, la primera eran concentraciones y voltajes bajos para colorear la matriz de forma suficiente para que existiese un contraste, y la segunda fue realizar de manera intencional un sobreataque.

En las micrografías sobreatacadas, 6, 7, 8 y 10 se observa como no toda la matriz tiene el mismo color y se observan zonas más claras.

En las micrografías donde se buscaba uniformidad de ataque con potenciales bajos, imágenes 44, 45, 46 y 47 se observa, de la misma forma que en el caso de las muestras sobreatacadas, la falta de homogeneidad en el espesor de la película.

Las variables están relacionadas entre sí, de tal modo que manteniendo fija una variable la otras dos son inversamente dependientes.

El análisis de imagen sobre la imagen de una muestra ataca revela la precisión en el recuento de área de carburo. En la imagen se observa como el ataque metalográfico no colorea homogéneamente la matriz austenítica, por este motivo los carburos y parte de la matriz tienen el mismo color. Como se ha descrito anteriormente, es un método rápido fiable debido su carácter electrolítico y se observa la estructura de forma clara, aunque como se demuestra no es válido su uso en la diferenciación de distintas fases.

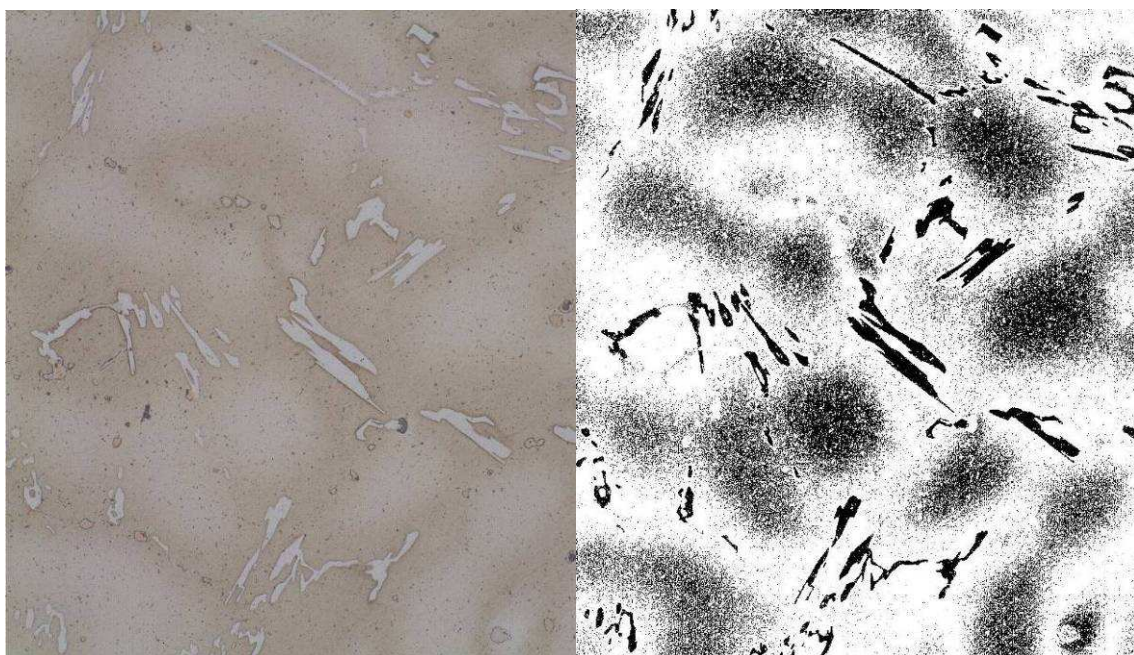


Imagen 54 Contraste de fases con ataque de ácido oxálico

1.11.1.2 Ataque Murakami

El ataque Murakami es un tipo de ataque de formación de película sobre los carburos, es usado en aceros inoxidable de varios grados. Existen dos variantes de aplicación, a temperatura ambiente y con la disolución en el punto de ebullición. En este ataque las variables son los gramos de Hexacianoferrato de potasio, los gramos de Hidróxido de amonio, el tiempo y la temperatura. Los ensayos realizados han sido:

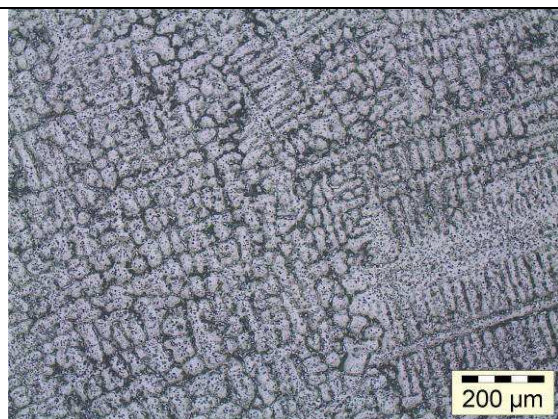


Imagen 55 G4852M 10g $K_3Fe(CN)_6$ + 10g KOH 25°C 60s

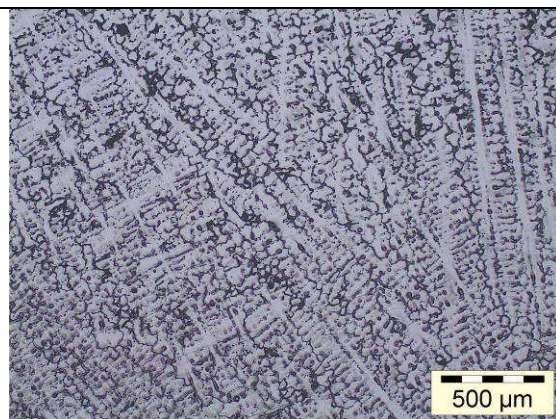


Imagen 56 G4852M 10g $K_3Fe(CN)_6$ + 10g KOH 25°C 60s

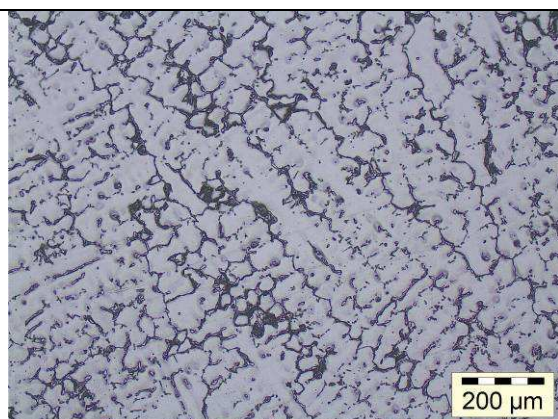


Imagen 57 G4852M 30g $K_3Fe(CN)_6$ + 30g KOH 100°C 60s

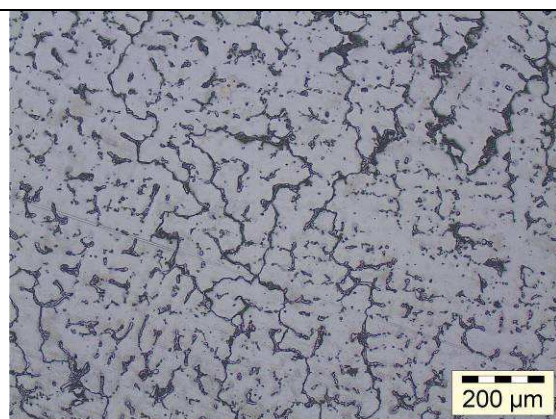


Imagen 58 G4852M 30g $K_3Fe(CN)_6$ + 30g KOH 100°C 60s

En estas micrografías se observa como los carburos son marcados y oscurecidos a diferencia de la matriz que no se ve atacada.

Desde bajos aumentos se diferencian y se observan la disposición de los carburos sobre la matriz.

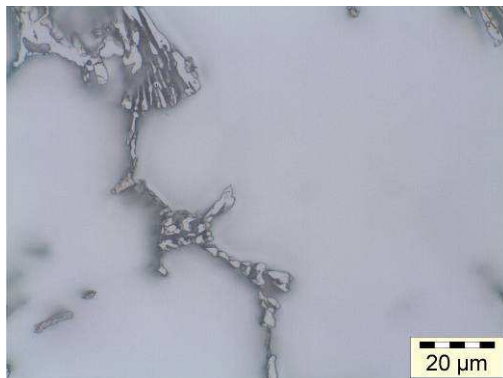


Imagen 59 G4852M 30g K₃Fe(CN)₆ + 30g KOH 100°C 60s

En esta micrografía se aprecia como la matriz se encuentra desenfocada respecto de los carburos. Esto se debe al proceso de corrosión que ha sufrido la muestra por el ataque metalográfico.

El análisis de imagen de estas micrografías solo revela los bordes de los carburos, puesto que el color de la matriz y el color de los carburos es el mismo como puede observarse en la imagen 59.

1.11.1.3 Ataque electrolítico con ácido nítrico

El ataque electrolítico con ácido nítrico es un ataque de delineación de la estructura para aceros inoxidable. En este ataque las variables presentes son la concentración de ácido nítrico en la disolución, el potencial y el tiempo. Los ensayos realizados han sido:



Imagen 60 G4852M Concentración 50%
8V 60s

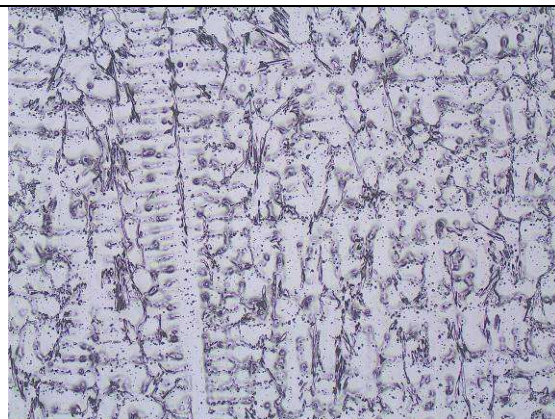


Imagen 61 HTE Concentración 50% 8V
60s

Vista la estructura con mayores aumentos se observa como se han producido picaduras en la muestra

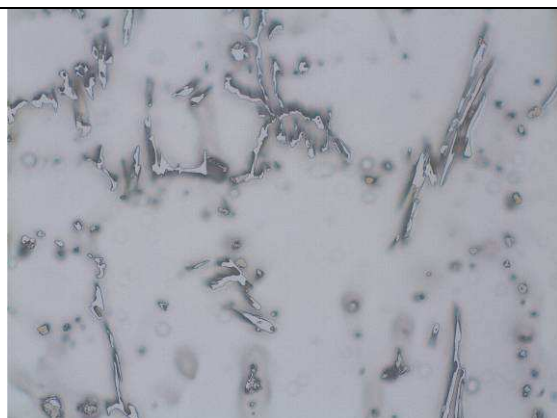


Imagen 62 HTE Concentración 50% 8V
60s

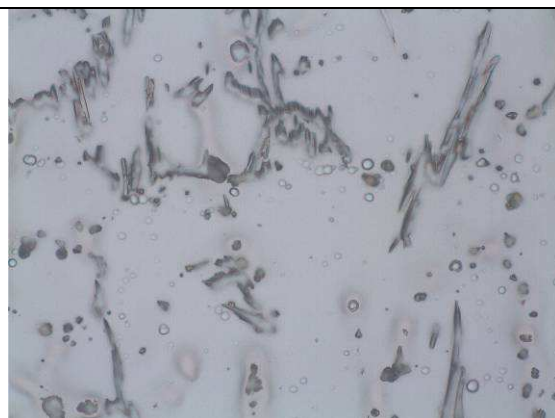


Imagen 63 HTE Concentración 50% 8V
60s

Se aprecia la existencia de dos planos, las imágenes 60 y 61, son la misma imagen enfocando a la matriz (imagen 63), o enfocando a los carburos (imagen 62). En la primera se encuentran enfocados los carburos, ha diferencia de la matriz y de los carburos de titanio. La micrografía 63, revela que el ataque ha provocado picaduras sobre la matriz, se observan los carburos desenfocados debido a la corrosión que han sufrido.

Este ataque puede ser de utilidad para la observación de la estructura y disposición de los carburos pero no producen un contraste entre fases necesario para la medición de área de carburo.

1.11.1.4 Ataque Beraha

El ataque Beraha es un ataque metalográfico del tipo de inmersión para formación de película. Es un ataque utilizado en la mayoría de los grados de aceros inoxidable, debido a la posibilidad de adición de diferentes compuestos que fomenten la corrosión de la matriz. La película se genera sobre la matriz, y su coloración viene definida por el espesor de la película.

Las variables en este ataque son la concentración de ácido clorhídrico, gramos de metabisulfito de potasio, gramos de adiciones. Los ensayos realizados han sido:

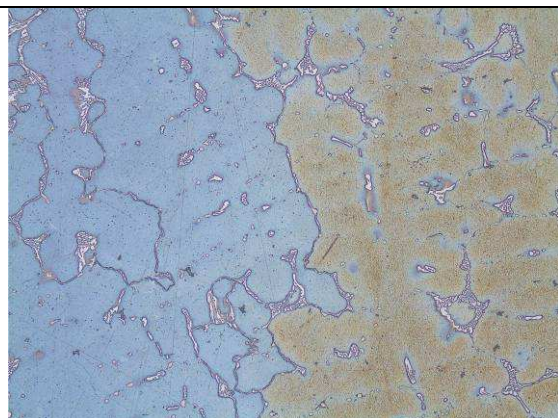


Imagen 64 G4852M 0,4g Metabisulfito de Potasio, Concentración de 33% HCl 60s



Imagen 65 G4852M 0,4g Metabisulfito de Potasio, Concentración de 33% HCl 75s

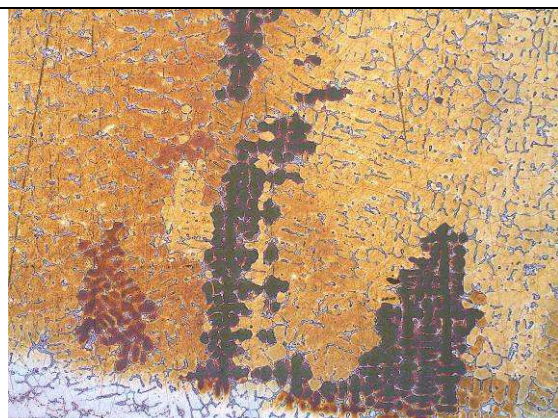


Imagen 66 G4852M 0,6g Metabisulfito de Potasio, Concentración de 33% HCl 60s

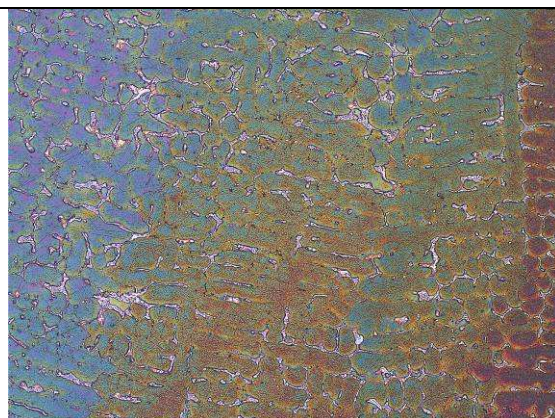


Imagen 67 G4852M 1g Metabisulfito de Potasio, Concentración de 33% HCl 60s

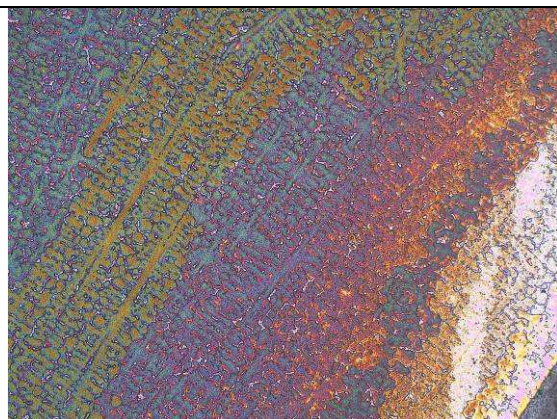


Imagen 68 G4852M 1g Metabisulfito de Potasio, Concentración 33% HCl 45s



Imagen 69 G4852M 0,4g Metabisulfito de Potasio, Concentración 33% HCl 40s

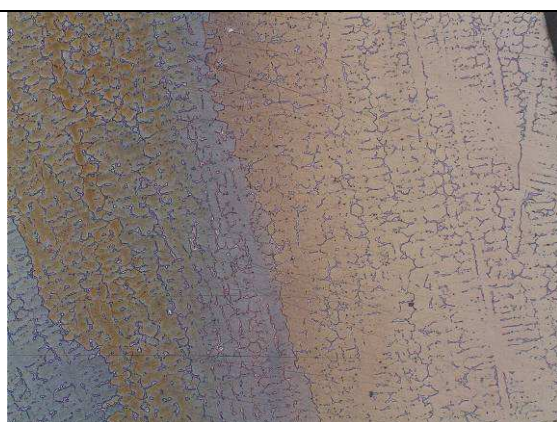


Imagen 70 G4852M 0.4g Metabisulfito de Potasio, Concentración 33% HCl 60s

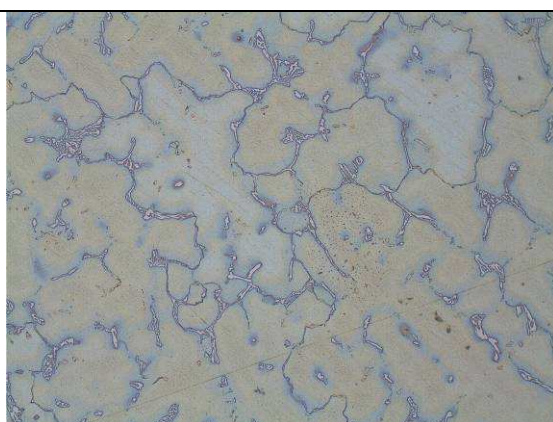


Imagen 71 G4852M 0.4g Metabisulfito de Potasio, Concentración 33% HCl 30s

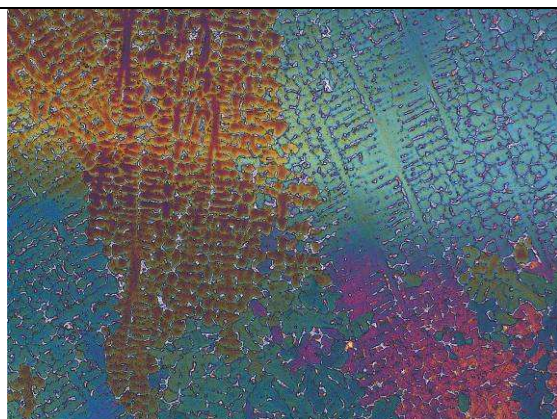


Imagen 72 G4852M 1g Metabisulfito de Potasio, Concentración 33% HCl 40s



Imagen 73 G4852M 1g Metabisulfito de Potasio, Concentración 33% HCl 40s

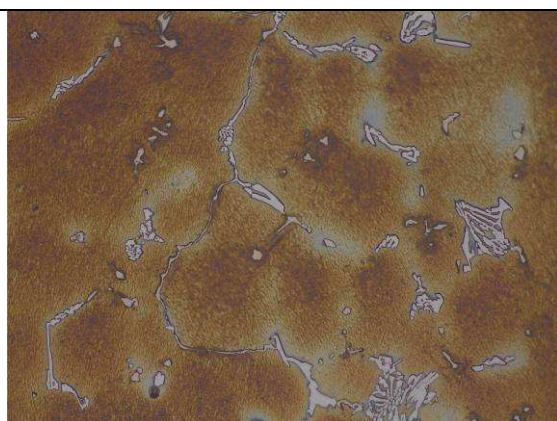


Imagen 74 G4852M 1g Metabisulfito de Potasio, Concentración 33% HCl 40s

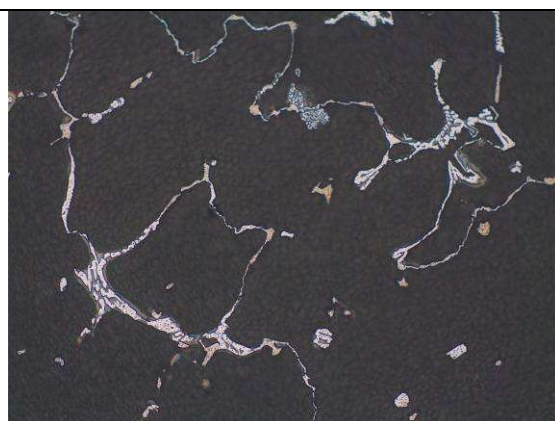


Imagen 75 G4852M 1g Metabisulfito de Potasio, Concentración 33% HCl 180s



Imagen 76 G4852M 1g Metabisulfito de Potasio, Concentración 33% HCl 300s

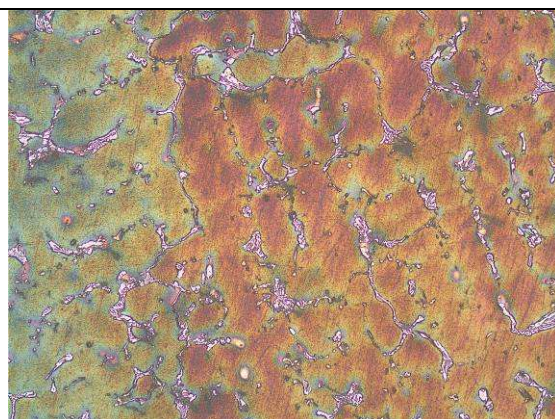


Imagen 77 G4852M 1g Metabisulfito de Potasio, Concentración 33% HCl 300s

ATAQUE BERAHA MÁS CLORURO DE HIERRO

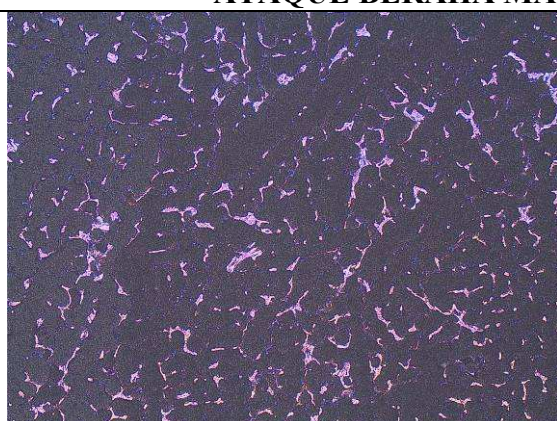


Imagen 78 G4852M 1g Metabisulfito de Potasio, Concentración 33% HCl + 1g $FeCl_3$ 240s

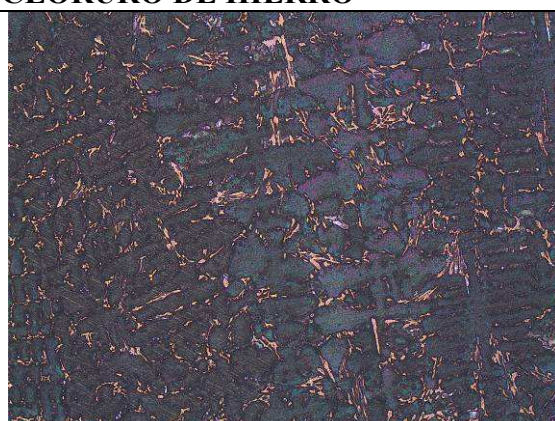


Imagen 79 ET45M 1g Metabisulfito de Potasio, Concentración 33% HCl + 1,5g $FeCl_3$ 360s

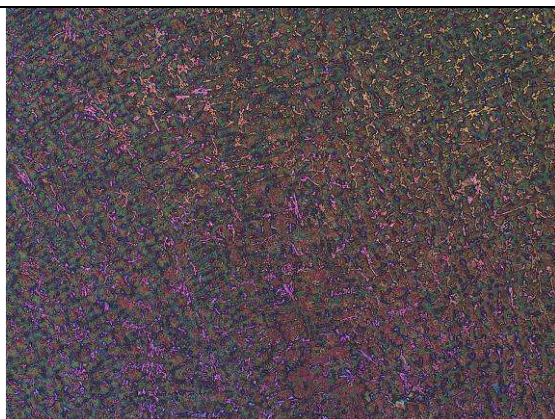


Imagen 80 ET45M 2g Metabisulfito de Potasio, Concentración 33% HCl + 1,5g FeCl_3 300s

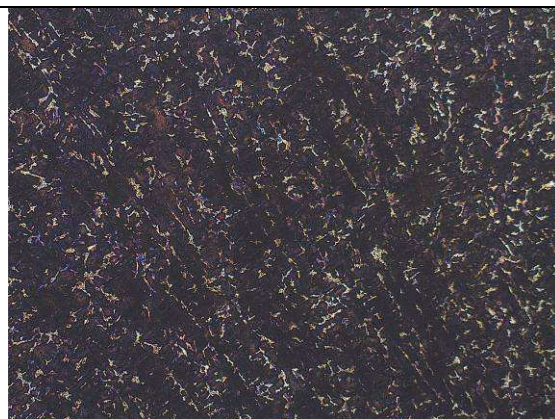


Imagen 81 ET45M 2g Metabisulfito de Potasio, Concentración 50% HCl + 1g FeCl_3 300s

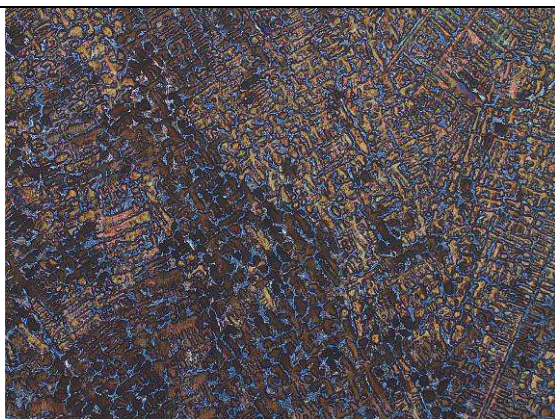


Imagen 82 ET45M 2g Metabisulfito de Potasio, Concentración 50% HCl + 1g FeCl_3 300s

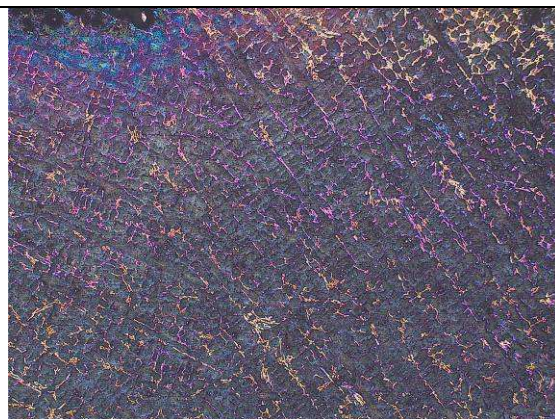


Imagen 83 ET45M 5g Metabisulfito de Potasio, Concentración 50% HCl + 1g FeCl_3 600s

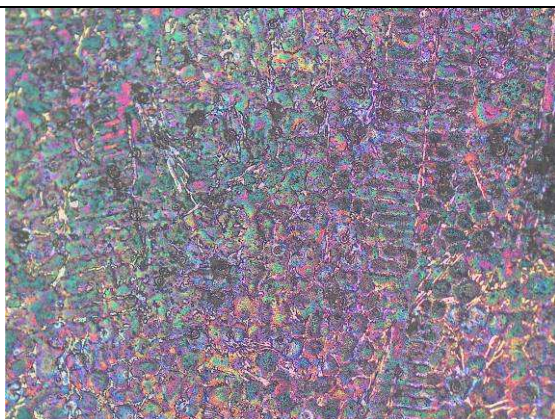


Imagen 84 ET45M 5g Metabisulfito de Potasio, Concentración 50% HCl + 1g FeCl_3 360s

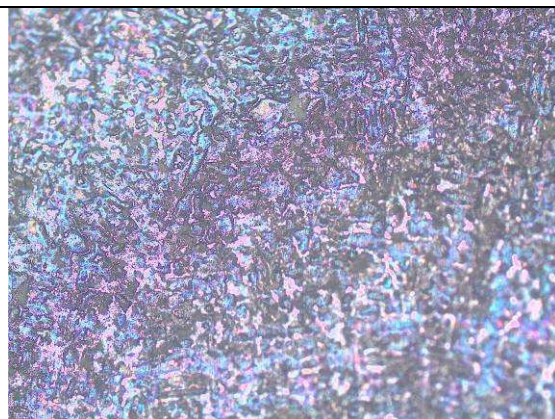


Imagen 85 ET45M 5g Metabisulfito de Potasio, Concentración 66% HCl + 1g FeCl_3 300s

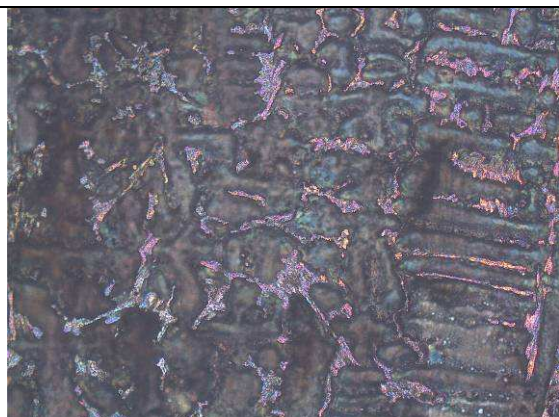


Imagen 86 ET45M 3g Metabisulfito de Potasio, Concentración 66% HCl + 1g FeCl_3 600s

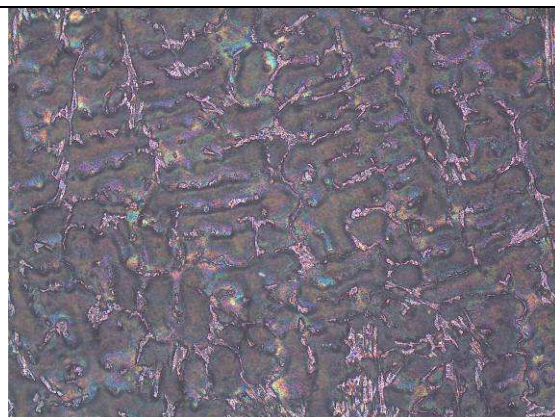


Imagen 87 ET45M 3g Metabisulfito de Potasio, Concentración 66% HCl + 1g FeCl_3 600s

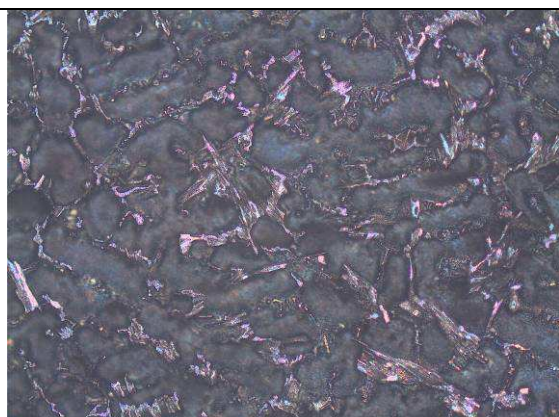


Imagen 88 ET45M 3g Metabisulfito de Potasio, Concentración 66% HCl + 2.5g FeCl_3 300s

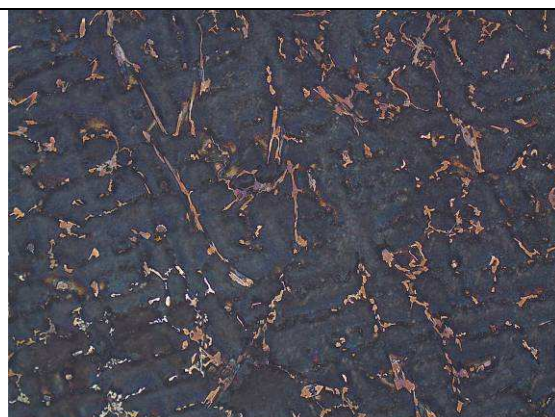


Imagen 89 ET45M 3g Metabisulfito de Potasio, Concentración 66% HCl + 2.5g FeCl_3 240s

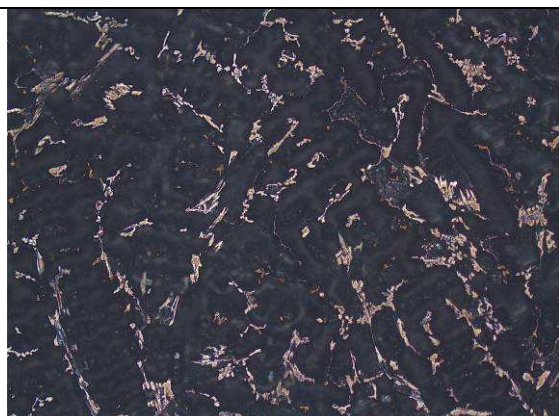


Imagen 90 ET45M 3g Metabisulfito de Potasio, Concentración 50% HCl + 3g FeCl_3

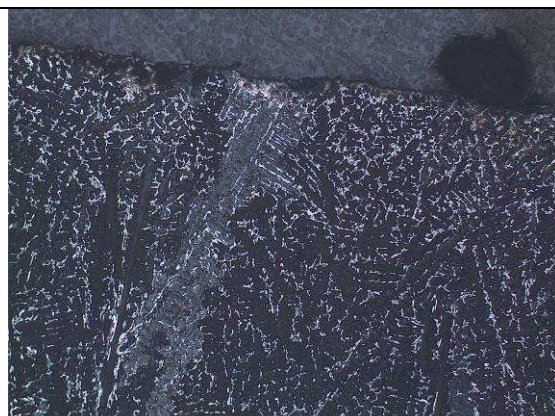


Imagen 91 ET45M 3g Metabisulfito de Potasio, Concentración 50% HCl + 3g FeCl_3 300s

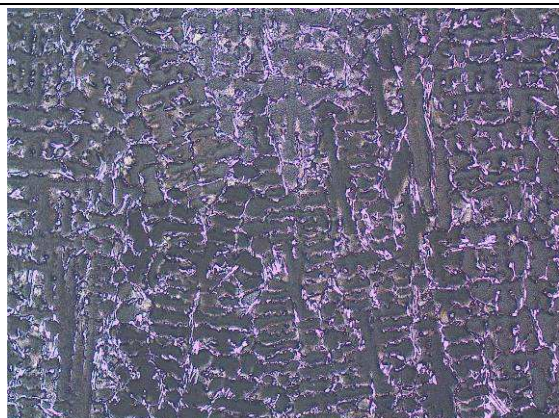


Imagen 92 ET45M 3g Metabisulfito de Potasio, Concentración 50% HCl + 4g FeCl_3 300s

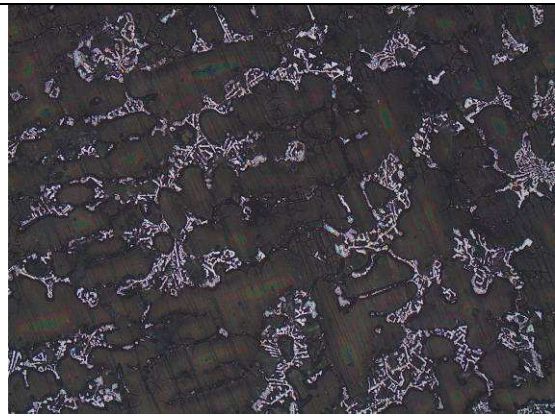


Imagen 93 ET45M 4g Metabisulfito de Potasio, Concentración 50% HCl + 4g FeCl_3 180s

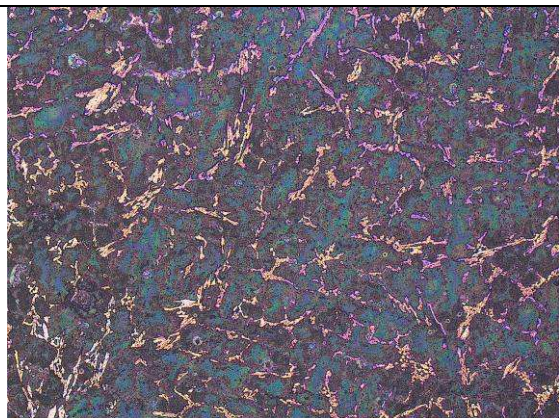


Imagen 94 ET45M 3g Metabisulfito de Potasio, Concentración 50% HCl + 3g FeCl_3 300s

ATAQUE BERAHA MÁS BIFLUORURO DE AMONIO

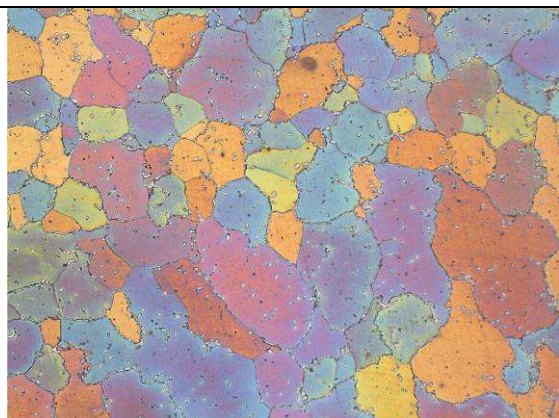


Imagen 95 ET45M 1g Metabisulfito de Potasio, Concentración 33% HCl + 1.5g FeCl_3 300s + 2g Bifluoruro de Amonio

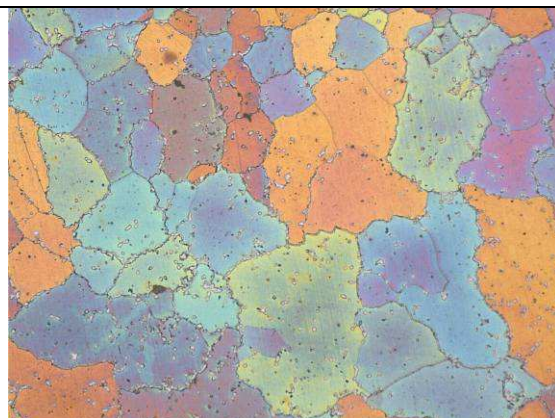


Imagen 96 ET45M 1g Metabisulfito de Potasio, Concentración 33% HCl + 1.5g FeCl_3 300s + 2g Bifluoruro de Amonio

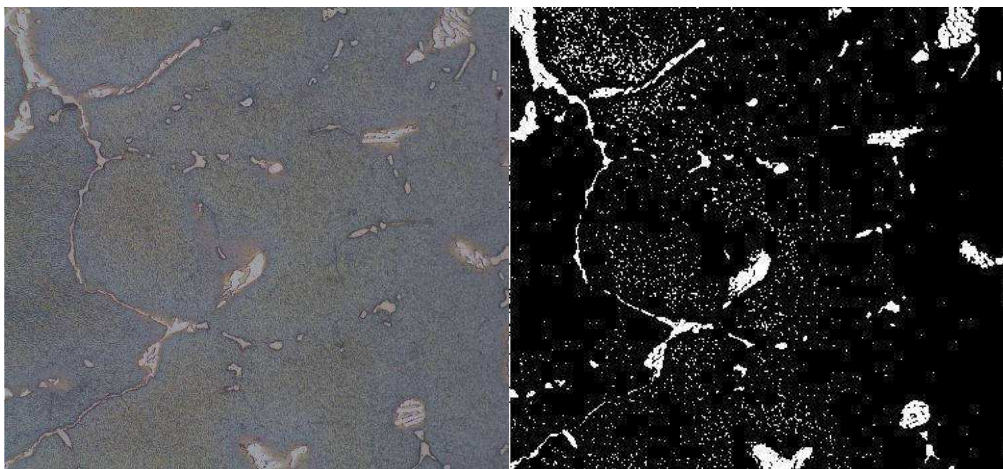


Imagen 97 Contraste de fases con ataque Beraha

En las imágenes se aprecian los carburos como la parte no atacada y se representan de color blanco. Las distintas adiciones y variantes de realización de este ataque solo se diferencian en la capacidad de corrosión de las aleaciones de ensayo. Se ha demostrado que las diferentes variantes de ataque Beraha generan una película con falta de uniformidad en la tinción. Por lo tanto, en este caso el cálculo del programa esta contando un área de carburos superior a la real.

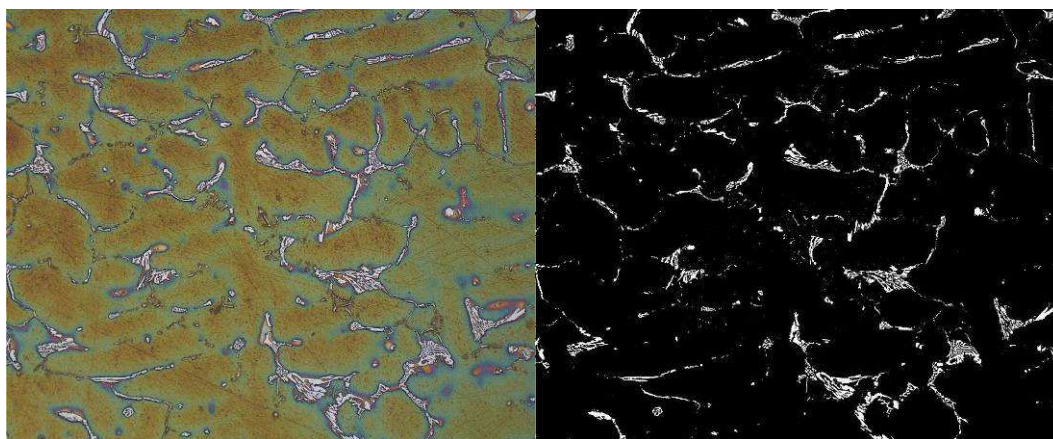


Imagen 98 Contraste de fases con ataque Beraha + Cloruro de hierro

En estas imágenes se observa el ataque Beraha más cloruro de hierro. Se observa como los bordes de los carburos no están definidos y que la medida realizada no se ajusta con el valor real.

Si se analiza la variante más corrosiva del ataque Beraha, la variante con adición de bisulfato de amonio, genera más problemas. No solo, no se obtiene la uniformidad deseada, sino que el brillo de la película creada es contabilizado como superficie no atacada.

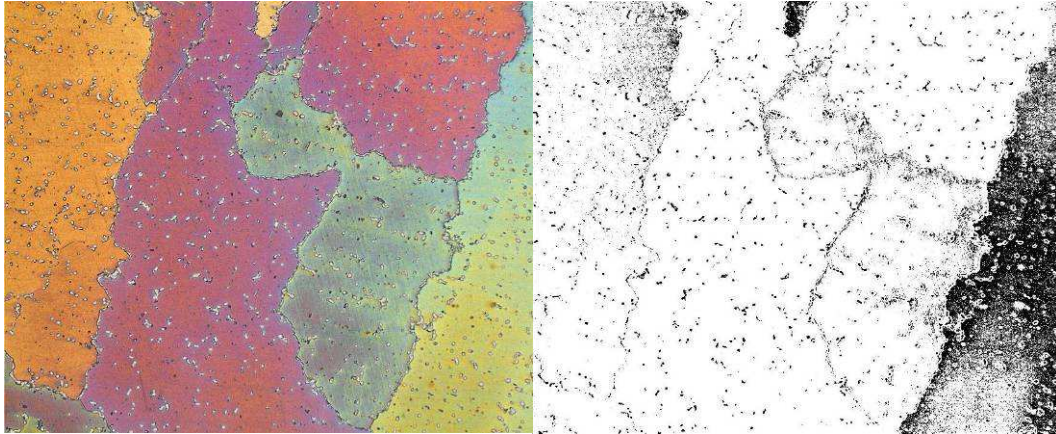


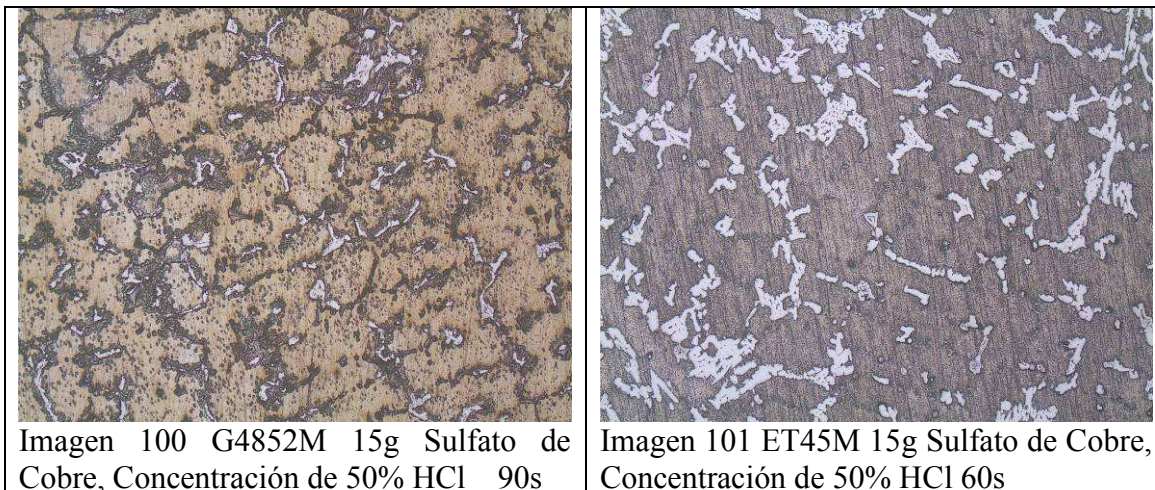
Imagen 99 Contraste de fases con ataque Beraha+ Bifluoruro de amonio

En esta imagen se observan granos teñidos de distinto color, de color blanco se aprecian los precipitados de carburos secundarios no atacadazos. Como se observa en el análisis de imagen, la luminosidad en el color generado es transformada a blanco en la escala de grises.

Realizar este ataque puede ser útil para contabilizar el tamaño de grano, pero no en un análisis de imagen.

1.11.1.5 Ataque Marble

El ataque Marble es un ataque de delineación de la estructura, es decir, no genera película sobre la muestra, produce una corrosión en la superficie de la muestra atacando de diferente manera las fases. Se ha probado su capacidad de contraste sobre dos aleaciones



Como se observa en las imágenes este ataque no aporta un contraste diferenciado entre fases. La matriz se encuentra atacada y los carburos se encuentran sin atacar. Existen zonas en la matriz con el mismo color que los carburos por lo que no es posible realizar un análisis de imagen que aporte unas mediciones con suficiente precisión.

1.11.1.6 Ataque electrolítico de hidróxido de amonio

El ataque electrolítico de amoniaco es una ataque de generación de película sobre los carburos. Las variables en este tipo de ataque son la concentración de hidróxido de amoniaco, el potencial y el tiempo

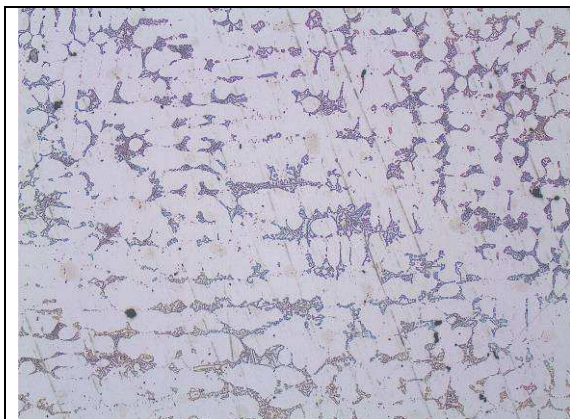


Imagen 102 HTE Concentración 3% 6V 60s

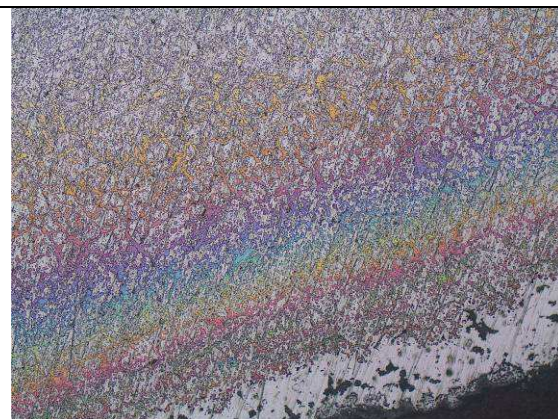


Imagen 103 G4852M Concentración 3% 6V 60s

Al observarse la precisión con la que este ataque genera una película únicamente sobre los carburos, se realizó el análisis de imagen

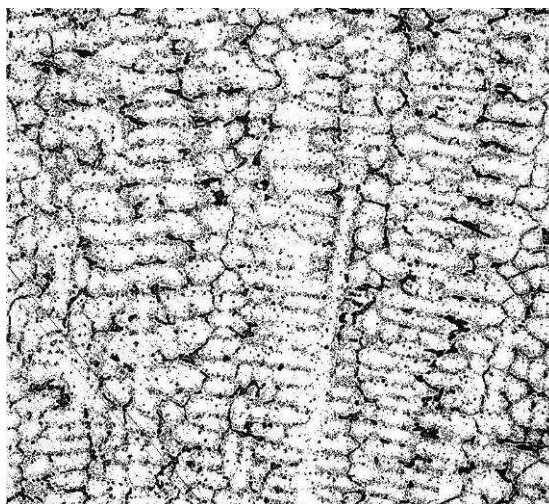
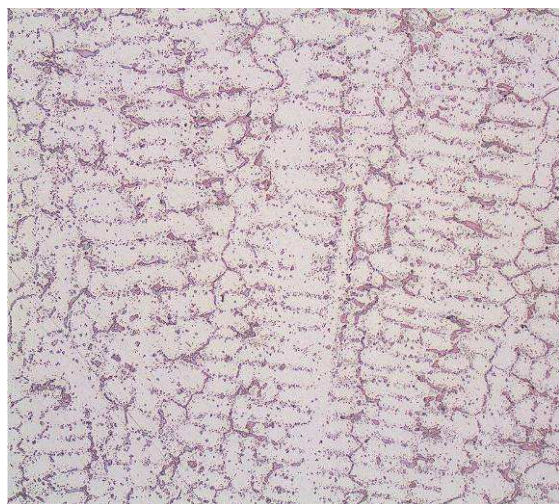


Imagen 104 Contraste de fases con ataque electrolítico en disolución de hidróxido de amonio

Como se puede observar en la imagen el análisis de imagen automático analiza de manera precisa el área de los carburos. Un gran inconveniente de este ataque al ser analizado automáticamente es la similitud de colores, todos ellos oscuros, entre los bordes de los carburos y óxidos y/o huecos de termofluencia. El problema que genera este error es contabilizar el área de óxido y los posibles daños por termofluencia como área de carburo.

1.11.1.7 Ataque electrolítico de hidróxido de potasio

Es un ataque electrolítico de deposición de película sobre los carburos. Este ataque genera una película sobre los carburos dejando la matriz sin atacar.

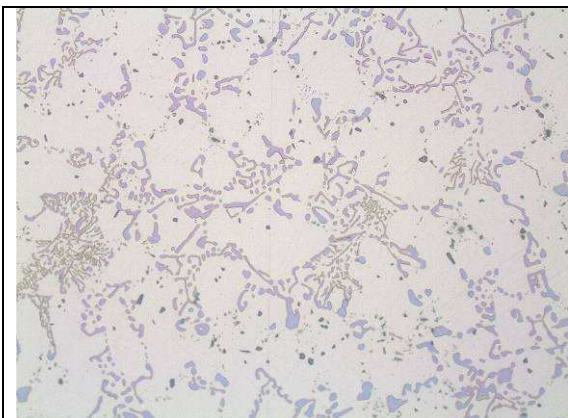


Imagen 105 HTE 1N 1.8V 40s

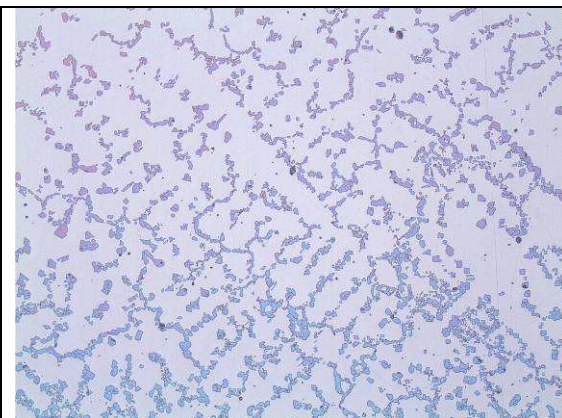


Imagen 106 ET45LC 1N 1.8V 30s

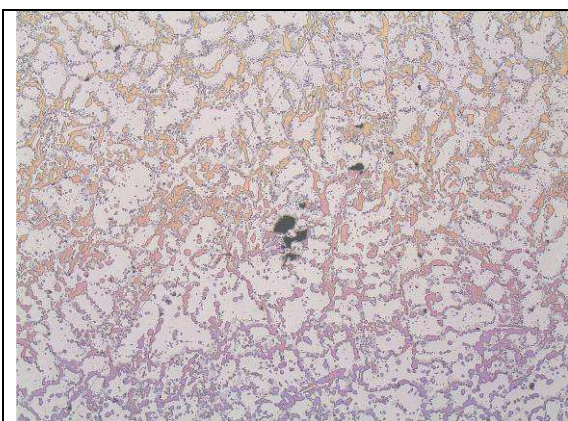


Imagen 107 ET45M 1N 1.8V 50s

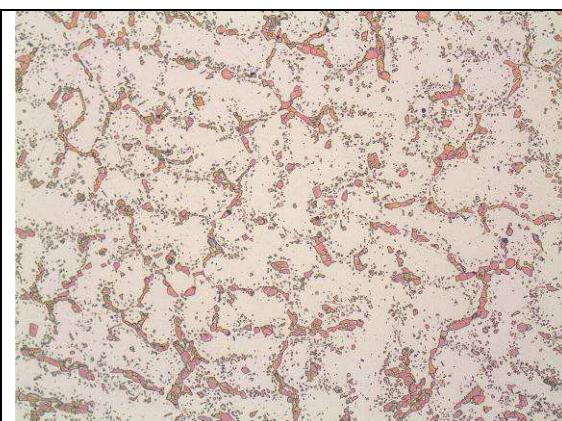


Imagen 108 G4852M 0.5N 1.8V 50s

El análisis de imagen sobre las aleaciones que han sido atacadas con este tipo de ataque suelen ser bastantes precisas. La única aleación donde la medida es más difícil de precisar es en el caso de la ET45M donde un compuesto intermetálico, fase G, tiene un color gris oscuro que se confunde con los carburos en el análisis.

Resultados del análisis de ordenador de cada aleación

HTE

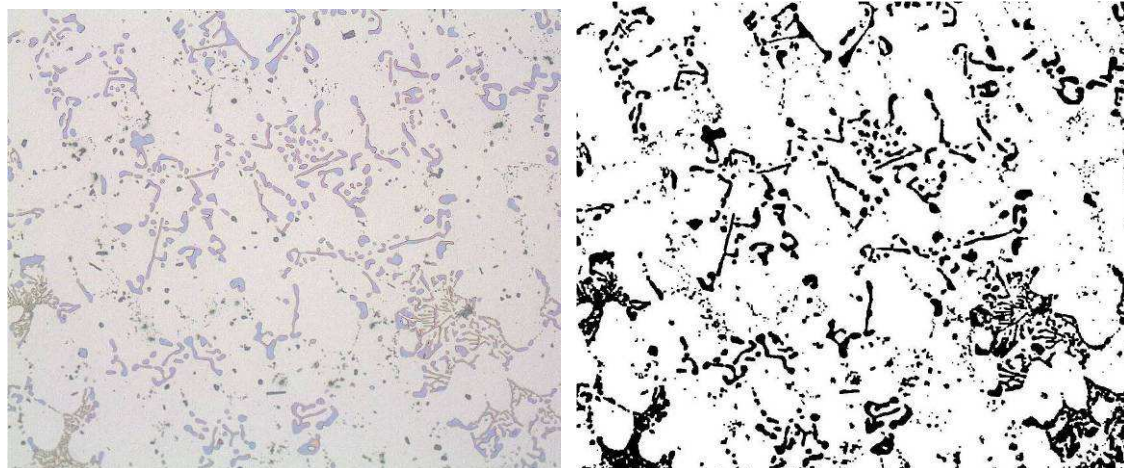


Imagen 109 Contraste de fases con ataque electrolítico en disolución de hidróxido de potasio

ET45LC

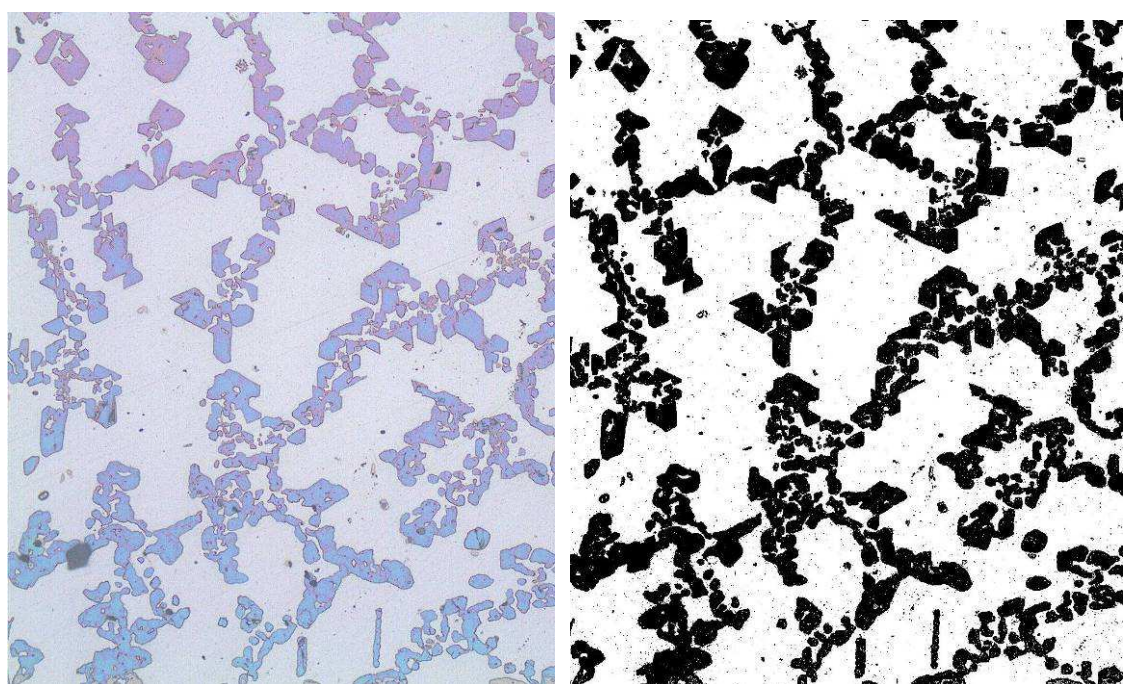


Imagen 110 Contraste de fases con ataque electrolítico en disolución de hidróxido de potasio

ET45M

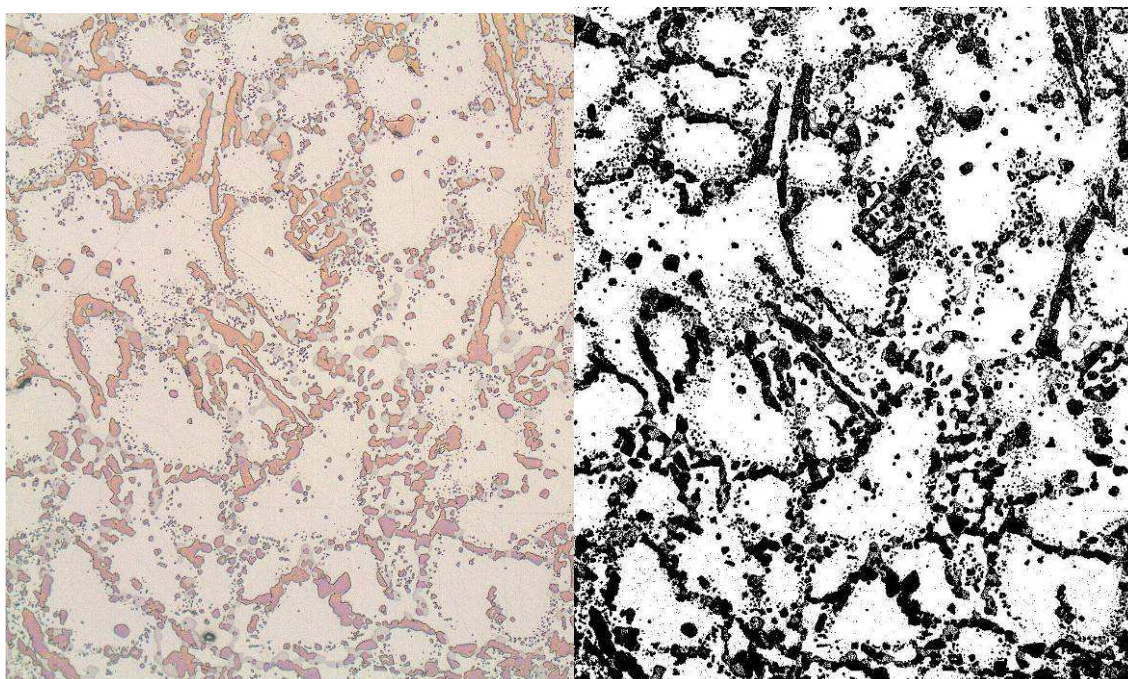


Imagen 111 Contraste de fases con ataque electrolítico en disolución de hidróxido de potasio

G4852M

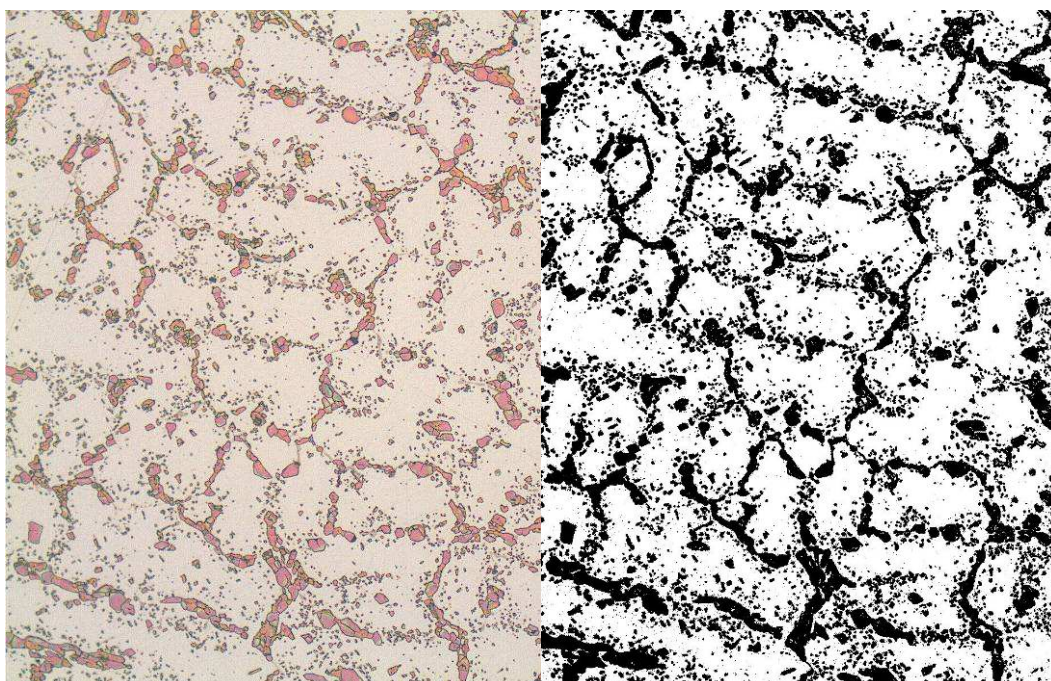


Imagen 112 Contraste de fases con ataque electrolítico en disolución de hidróxido de potasio

1.11.1.8 Evaluación del ataque electrolítico de hidróxido de potasio (1N)

Realizadas en varias ocasiones este ataque, se observan zonas no atacadas, se plantea una revisión acerca de la validez y la precisión del mismo. Se observa este problema sobre las muestras de ET45M carburizadas, al comprobar como aparece una fase oscurecida pero no atacada con la misma película que los carburos.

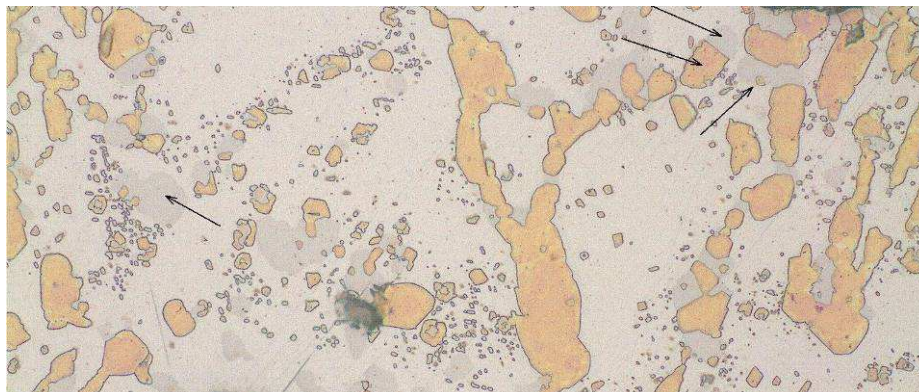


Imagen 113 ET45M electrolítico en hidróxido de potasio 1N

La muestra fue analizada con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo ULTRaplus de Zeiss. Se analizaron los principales microconstituyentes mediante el sistema EDS OXFORD INCA Energy 450 X-MAX 20.

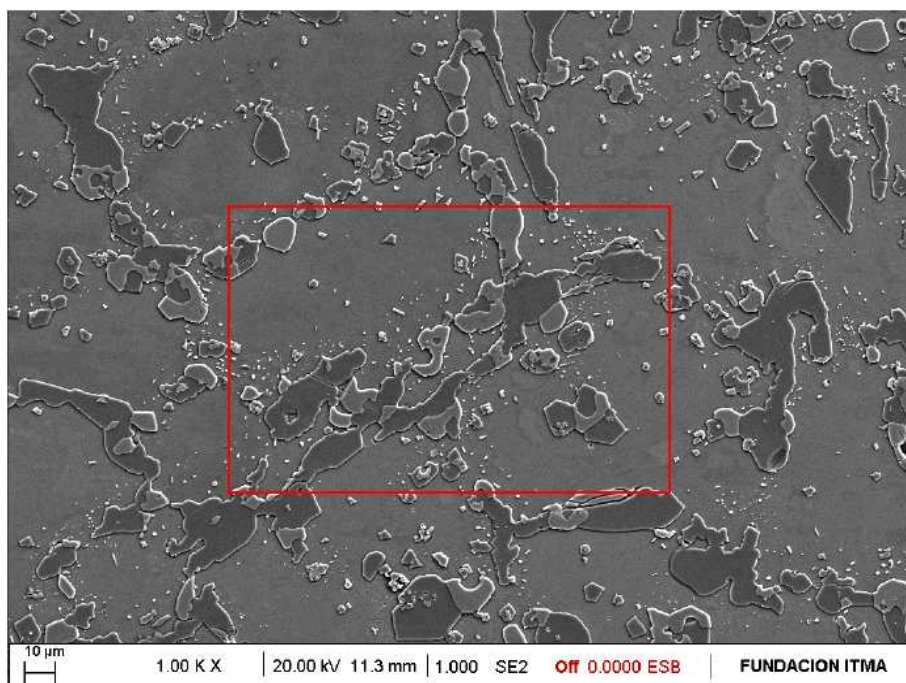


Imagen 114 Imagen SEM ET45M

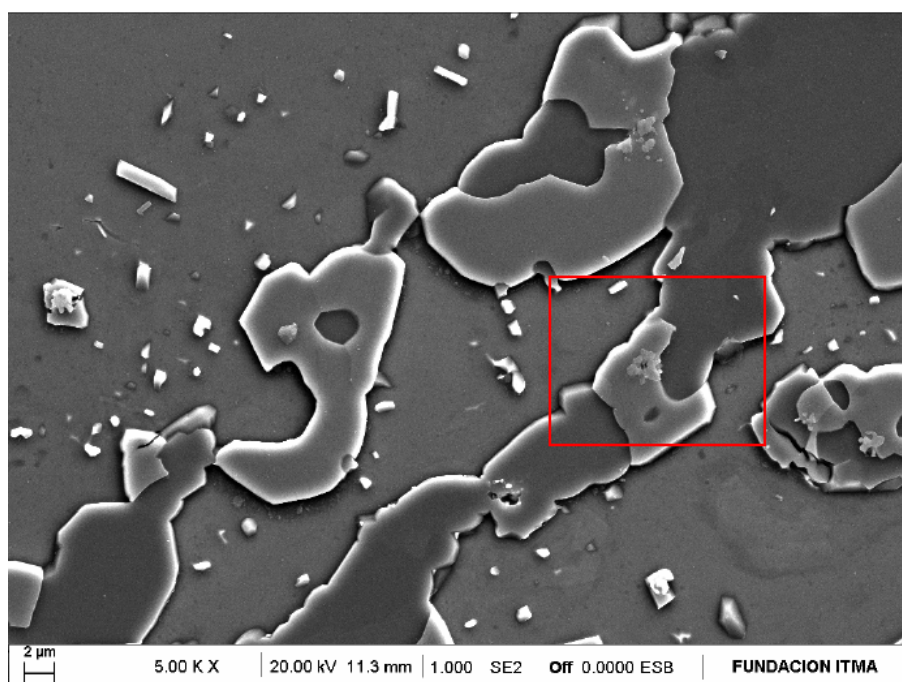
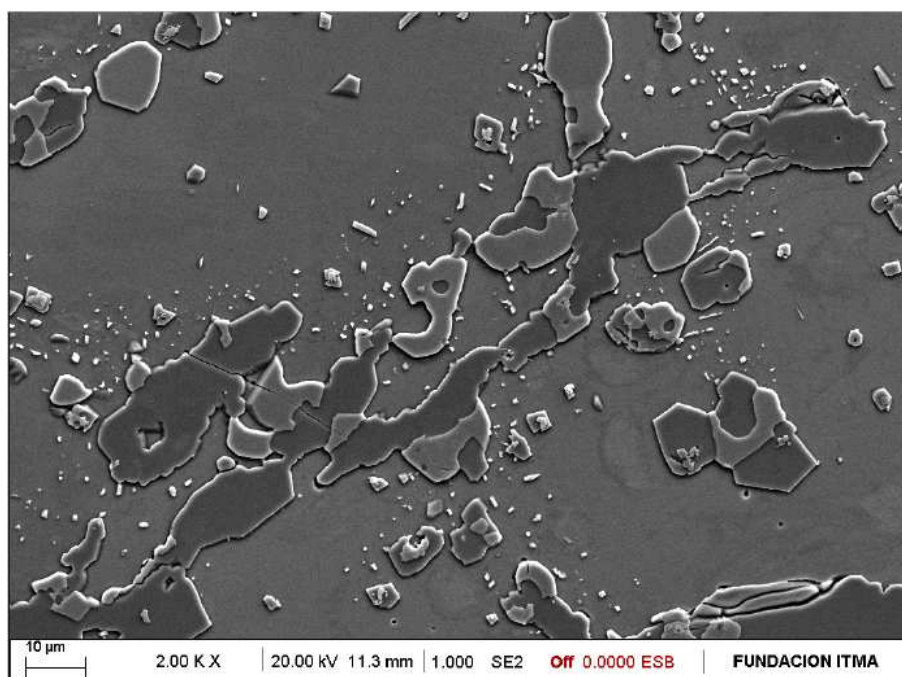


Imagen 115 Imagen SEM ET45M

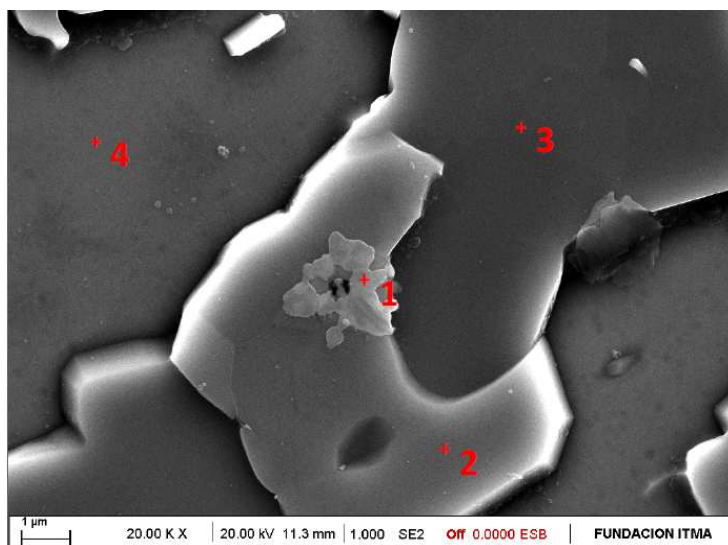


Imagen 116 Imagen SEM ET45M

	C	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Zr	Nb
1	8.17	1.42	9.69	13.95		0.94	9.67	13.87	42.28
2	7.55	6.87		35.33		1.60	36.14		12.50
3	9.42			78.66		5.38	6.54		
4	3.27	1.91		20.48	1.57	15.79	56.97		

El punto 1 corresponde con una mezcla de carburos de Ti, Zr y Nb.

El punto 2 corresponde a la fase G, rica en Si, Nb y Ni.

El punto 3 corresponde con un carburo primario rico en Cr.

El punto 4 corresponde a la austenita.

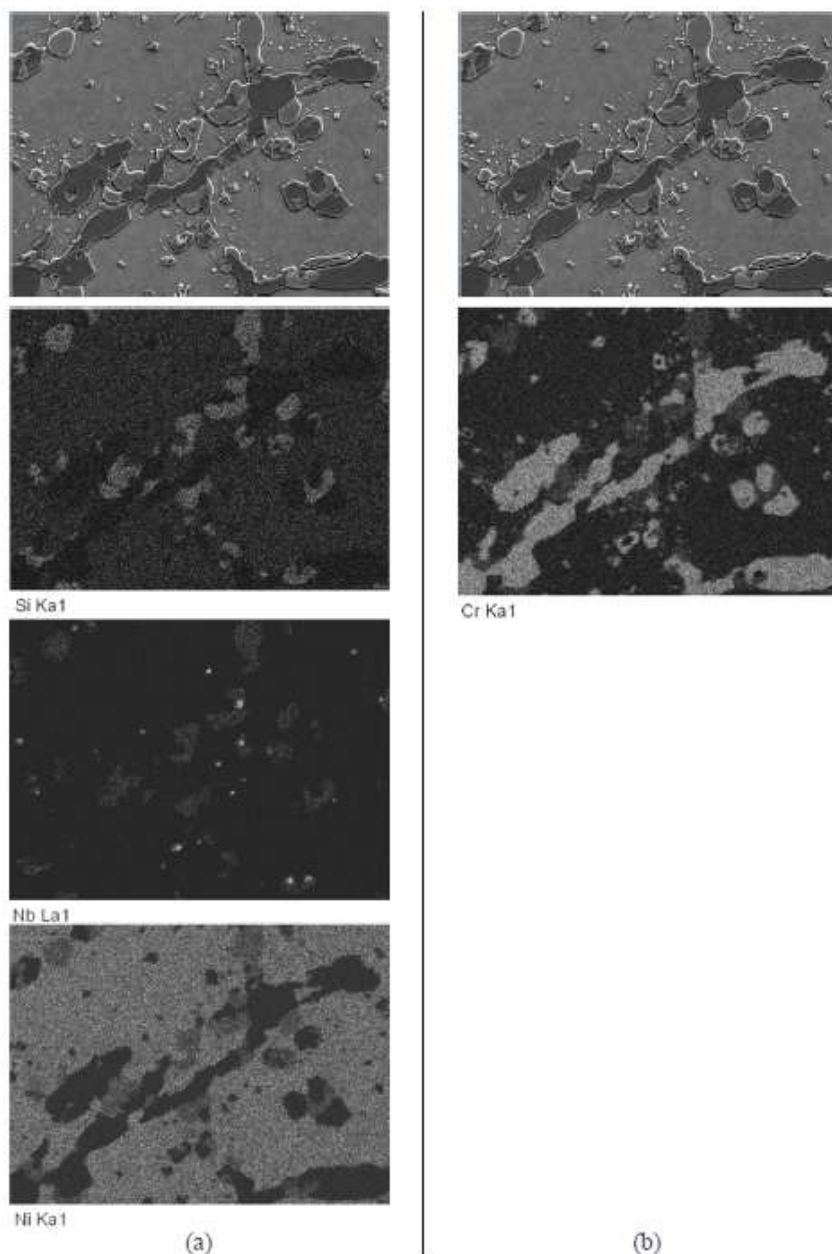


Imagen 117 Mapeo EDX sobre la aleación ET45M

En la columna (a) se puede observar las zonas de fase G, pues este intermetálico está compuesto por Ni, Nb y Si.

En la columna (b) se puede observar las zonas de los carburos primarios ricos en Cr.

El análisis indica que la parte no atacada es compuesto intermetálico rico en Si, Nb y Ni conocido como fase G. La fase G es un fase intermetálica frágil, representada por $\text{Ni}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$. Se genera por la transformación durante el servicio de carburo de niobio (MC) compuesto que se genera durante el envejecimiento de aleaciones de bajo contenido en Carbono $20\text{Cr}32\text{NiNb}$, también se encuentra en aleaciones de con mayor contenido en carbono si la aleación contiene un silicio alto. La parte que se encuentra atacada es carburo primario de cromo (M_{23}C_6).

1.12 ANALISIS MANUAL

La medición manual calcula de manera aproximada el área de una fase en una imagen, se realiza de acuerdo con la norma ASTM E562.

En primer lugar se analiza de forma visual que porcentaje aproximado representa el área de fase a estudiar en la imagen. Con el fin de ahorrar tiempo en la labor de conteo, la norma indica el número de cuadros que debe tener la rejilla de conteo, en función una estimación visual de la fase a analizar.

Con el tamaño de la rejilla definida, se debe definir el número de mediciones sobre la imagen con la rejilla. La norma relaciona estadísticamente el número de mediciones con el error en el resultado, por lo que el usuario es quien debe realizar la elección del error con el que va a obtener el resultado. Un aumento en el número de mediciones disminuye el error relativo. En este estudio realizamos el número de mediciones que generen el mínimo error. Para conocer si los datos obtenidos de forma manual son precisos se compararan con un análisis automático.

1.12.1 Elección de valores

La gran diferencia entre el tamaño de los carburos secundarios y los carburos primarios produce una dificultad en la estimación de área y por lo tanto, en la elección del tamaño de rejilla. Se ha decidido considerar a los carburos primarios y secundarios dos fases independientes.

Se obtienen dos imágenes, a 200 y 500 aumentos. En la imagen a 200 aumentos solo se contabilizan los carburos primarios y en la imagen a 500 aumentos se contabilizan únicamente los secundarios. El resultado será la suma de los porcentajes obtenidos en las imágenes y sus respectivos errores.

La norma distingue 4 tamaños de mallas, 16, 25, 49 y 100 puntos si el área estimada visualmente es de $>20\%$, 10 a 20% , 5 a 10% y de 2 a 5% respectivamente.

La rejilla utilizada en este estudio ha sido la de 100 puntos debido a la mayor precisión relativa que genera.

El área recomendada para la malla se ha determinado empíricamente comparándose los resultados con mediciones automáticas.

El número de mediciones que se deben realizar con la rejilla viene regulado en la norma. La norma relaciona el número de mediciones con el error cometido en cada una de ellas respectivamente.

1.12.1.1 Micrografía con carburos primarios

En la elección del número de conteos por imagen se ha determinado el valor de 40 conteos por imagen en una imagen a 200 aumentos. Este valor tan elevado de mediciones por imagen se realiza para que la precisión relativa sea inferior de un 10% , con ello se indica que el margen de error es pequeño.

En la elección del tamaño que tiene cada cuadrado de la rejilla se realiza una comparativa entre los resultados de la medición manual, y una medida mediante análisis de imagen. El porcentaje en área obtenido de una micrografía por análisis de ordenador será el valor patrón y se busca una medición similar por parte del análisis manual.

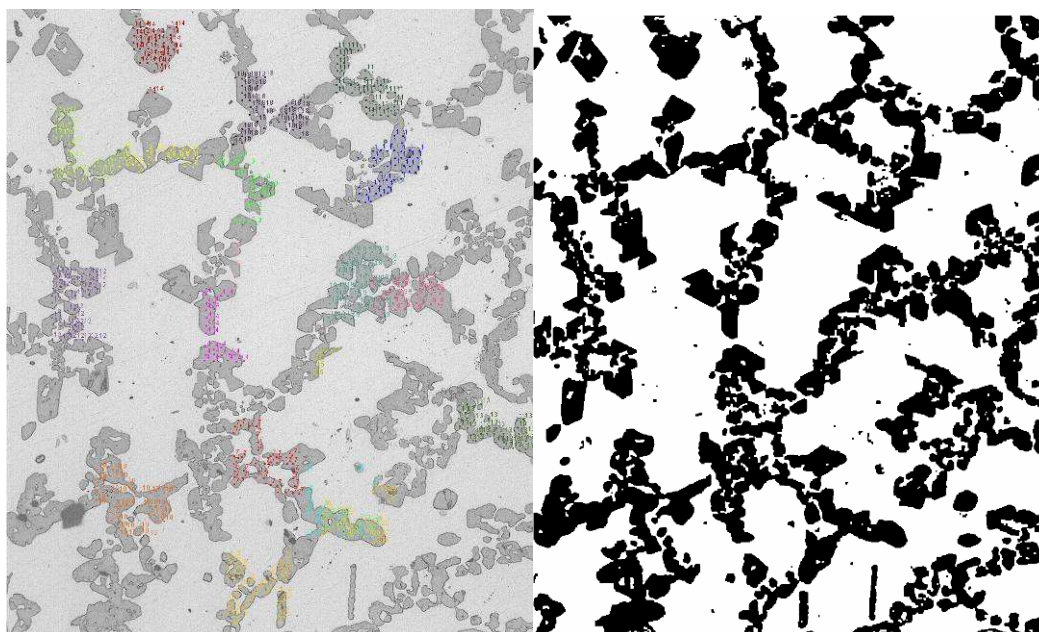


Imagen 118 Comparativa entre conteo de área de forma manual y conteo de forma automática ET45LC

El valor de área obtenido en el análisis de imagen es de 32.175 %

Se han probado

20 mediciones con área de 150 pixeles ²	39,50±4,07 %
20 mediciones con área de 190 pixeles ²	36,55±5,78 %
40 mediciones con área de 190 pixeles ²	32,85±3,28 %

Se realizan diferentes medidas sobre otras imágenes con estos parámetros:

Rejilla 100 puntos
 Área de rejilla 190 pixeles²
 40 mediciones

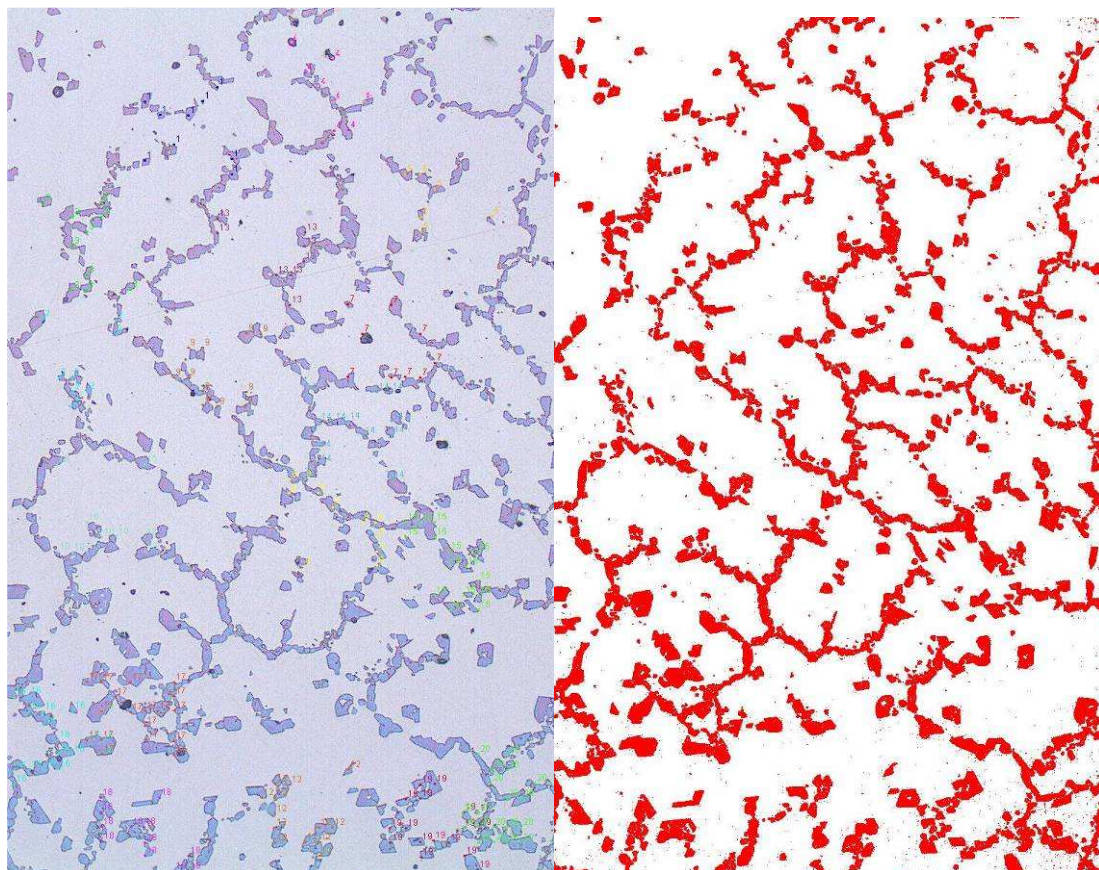


Imagen 119 Comparativa entre conteo de área de forma manual y conteo de forma automática ET45LC

El valor de área obtenido en el análisis de imagen es de 17,637%

El valor obtenido mediante conteo manual es de $18,825 \pm 1,64 \%$

Realizadas varias mediciones, el valor de análisis de imagen siempre se encuentra en el margen de error de la medición manual.

1.12.1.2 Micrografía con carburos primarios y secundarios

Para la determinación del área ocupada por los carburos primarios, se utilizan los mismos parámetros que se definen en el apartado anterior. Una micrografía a 200 aumentos, 40 mediciones con rejilla de 100 puntos. De igual modo, en el conteo de esta imagen no hay que contar los puntos que pertenezcan a los carburos secundarios.

Para la determinación de los carburos secundarios se toma una micrografía a 500 aumentos y se realizan 20 mediciones con rejilla de 100 puntos. En esta imagen tampoco se cuentan los puntos que pertenezcan a carburos primarios.

Ejemplo

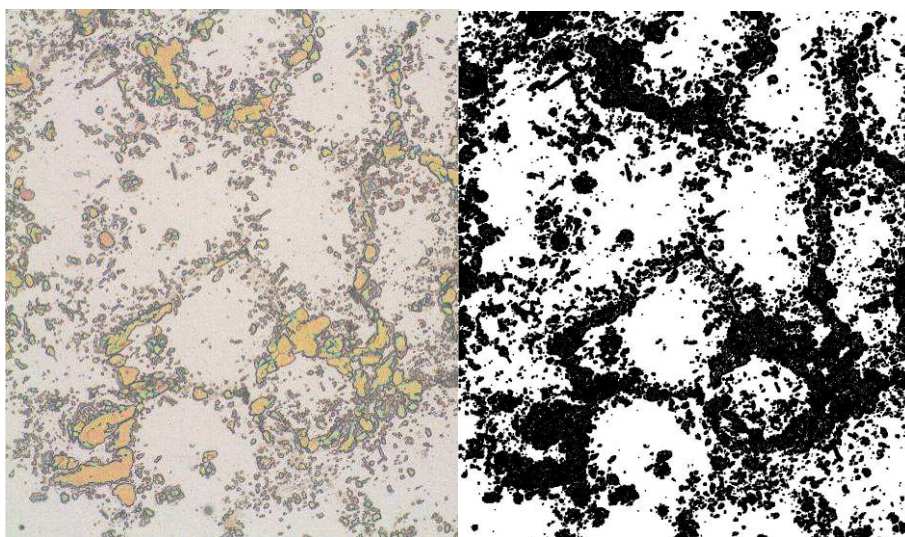


Imagen 120 Comparativa entre conteo de área de forma manual y conteo de forma automática G4852M

El valor de área obtenido en el análisis de imagen es de 44.35%

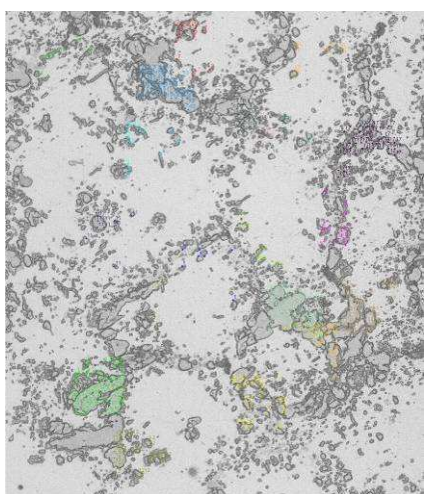


Imagen 121 Cálculo manual de carburos primarios

$21,525 \pm 5,92$ % de Área

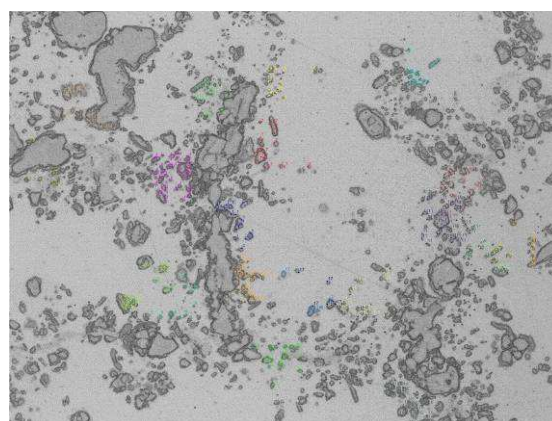


Imagen 122 Cálculo manual de carburos secundarios

$22,15 \pm 5,00$ % de Área

Suma del área de los carburos primarios y secundarios $43,675 \pm 10,92$ %

Si comparamos los resultados entre la medición de solo carburos primarios con el resultado final, observamos que el resultado final tiene una precisión relativa demasiado elevada. Este hecho está producido por la forma en la que están distribuidos los carburos secundarios en la matriz. De tal forma que en unas mediciones se realice un conteo muy elevado y en otros no se cuente ninguno. Esta distribución eleva el valor de la distribución estándar de esta medición, que luego repercute en el valor del margen de error. Aunque se realicen más conteos la precisión relativa siempre será elevada.

1.12.2 Procedimiento

El procedimiento a seguir se compone de varios pasos:

- 1.- Introducir la foto al programa informático “Image J”
- 2.- Convertir la foto a imagen de 8 bits
- 3.- Abrir la opción “Plugins → Analyze → Grid”
- 4.- Dentro de la opción “Grid” hay que introducir el tamaño de malla. El área de medición de cada cuadrante es de 190 píxeles. Esta medición se ha definido por comparación con el resultado de la medición por software. Con menos cantidad de píxeles por cuadrante se obtiene una menor precisión, por focalizar menos zona por rejilla. En cambio con un tamaño mayor no se consigue un porcentaje similar, siempre se obtienen valores inferiores. Esto es debido a que al ser mayor el tamaño de área no se realiza el conteo de carburos de pequeño de tamaño.

- 5.- Abrir la opción “Plugins → Analyze → Cell Counter” mediante este módulo vamos a realizar el conteo de las diferentes mallas que usemos.

- 6.- La determinación del número de conteos que usemos viene definido por la existencia o no de carburos secundario en la muestra. Estas mediciones tratan de aproximarse a un resultado cercano al 10% del porcentaje relativo

- 6.1.- Si no presenta carburos secundarios se ha establecido el patrón de medida en 40 repeticiones de medida mediante una rejilla de 100 puntos sobre una imagen a 20x.

- 6.2.- Si presenta carburos secundarios se ha establecido el patrón de medida de forma que se necesitan dos imágenes una a 20x para conteo de primarios y otra imagen a 50x para el conteo de los secundarios. En la imagen a 20x se calcula el área ocupada por los carburos primarios mediante una rejilla de 100 puntos y 40 repeticiones. Para la medición del área ocupada por los carburos secundarios, se realiza la medición mediante una rejilla de 100 puntos y 20 repeticiones sobre una imagen a 50x.

- 7.- Con los conteos ya realizados, se realiza una media de los valores obtenidos en las diferentes repeticiones.

$$\bar{P}_p = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n P_p(i) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n P_i / P_T$$

- 8.- Se calcula la desviación estándar

$$s = \left[\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n [P_p(i) - \bar{P}_p]^2 \right]^{1/2}$$



9.- El calcula el intervalo de confianza al 95 %

$$95 \% \text{ CI} = \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

s = Desviación estándar

n = Número de repeticiones

t = Es un factor relacionado el numero de repeticiones

TABLE 1 95 % Confidence Interval Multipliers

No. of Fields <i>n</i>	t	No. of Fields <i>n</i>	t
5	2.776	19	2.101
6	2.571	20	2.093
7	2.447	21	2.086
8	2.365	22	2.080
9	2.306	23	2.074
10	2.262	24	2.069
11	2.228	25	2.064
12	2.201	26	2.060
13	2.179	27	2.056
14	2.160	28	2.052
15	2.145	29	2.048
16	2.131	30	2.045
17	2.120	40	2.020
18	2.110	60	2.000
		∞	1.960

10.- El valor resultado es

$$V_v = \bar{P}_p \pm 95 \% \text{ CI}$$

11.- La precisión relativa se calcula mediante

$$\frac{95 \% \text{ CI}}{\bar{P}_p} \times 100$$

Este valor es un indicador del grado de precisión que estamos obteniendo



DISCUSIÓN

1.13 ELECTROLITICO CON ÁCIDO OXÁLICO

Se observa como el ataque electrolítico con ácido oxálico se comporta de manera diferente en las tres aleaciones estudiadas. En este ataque las variables de tiempo, voltaje y concentración están inversamente relacionadas. Por lo tanto, a mayor concentración es menor el tiempo y el voltaje necesario para obtener un mismo resultado. Similar relación tienen el resto de las variables de forma que son inversamente proporcionales entre si.

Para las aleaciones G 4852 Micro y para la aleación ET 45 Micro con una concentración fija de una disolución al 10%, se necesita un voltaje de 6V y un tiempo cercano a 5 segundos. Con la aleación HTE, si se utiliza la disolución de concentración al 10%, son necesarios unos voltajes más bajos o un tiempo inferior en comparación con el resto de aleaciones. Esto se debe a un mayor ataque en los bordes de la muestra, llamado efecto borde.

Como ventajas de este ataque se pueden nombrar su alta velocidad de atacado (en el orden de 3 a 6 segundos), su óptimo contraste visual entre fases y la rápida eliminación de la película formada al no ser un ataque especialmente corrosivo.

Los puntos desfavorables en este ataque son la falta de uniformidad de color en el atacado, aunque visualmente se pueden distinguir las fases no es posible mediante software. El análisis de imagen revela como en las zonas de la matriz más próximas a los carburos se produce un aumento en el espesor de película. Las zonas más alejadas de los carburos son menos atacadas y tienen similar color que los carburos.

La falta de uniformidad es el principal motivo por el que este ataque no pueda ser utilizado en el análisis de imagen.



1.14 BERAHA

Se comenzó a estudiar este ataque con las condiciones de la norma E407, donde vienen recogidos los rangos de cantidad de reactivos en función de los ataques.

En este ataque se probaron todas las combinaciones entre reactivos con el fin de fijar una película sobre la muestra. La falta de fijación de la película sobre los bordes de la muestra fue el principal problema encontrado. Se había observado que este ataque podía llegar a ser capaz de generar un contraste de fases, pero no se consiguió obtener repetibilidad, ni una película de espesor homogéneo sobre toda la muestra.

El problema de la falta de repetibilidad se ha observado en todos los ataques metalográficos de formación de película por inmersión. Acerca de este problema la bibliografía consultada sugiere pensar que el problema radica en la variación de pH. El agua y la mayor presencia de oxígeno, junto con los electrones procedentes de la reacción anódica, dan lugar a un proceso que varía el pH, lo que puede dar lugar a la formación de capas protectoras que impiden la corrosión sobre el metal.

Otro factor influyente en la repetibilidad es el consumo del metabisulfito de potasio, puesto que al reaccionar produce como productos el SO_2 y H_2S necesarios en el ataque. Conforme se reutiliza la disolución es posible que se produzca una falta de SO_2 y H_2S y la formación de productos que pueden producir un cambio en el pH de la disolución.

Respecto del problema de la no formación de la película en toda la superficie de la muestra, se atribuye la causa a una falta del poder corrosivo SO_2 para estas aleaciones. Para llegar a esta conclusión se ensayaron con diferentes concentraciones de HCl, para observar si este contenido influye en la formación de película. La corrosión provocada por efecto del HCl, siempre fue similar, en cambio la película no siempre se formaba. Se deduce que el HCl produce similar corrosión sobre el metal pero para la formación de película es necesario un contenido mínimo de SO_2 .

Los resultados indican que el SO_2 no es un reactivo con capacidad despasivadora en los aceros inoxidables de alto grado.

Los resultados obtenidos indican que solo se puede atacar aleaciones con contenido en níquel inferiores al 35% y 25% Cromo (protector contra corrosión). Por lo tanto, este ataque para las aleaciones HTE y ET45 Micro no resultó efectivo.

Analizando el resultado en la aleación G 4852 Micro, se observa como el programa de análisis de imagen no puede obtener un cálculo de área fiable. Mediante este ataque no se puede diferenciar exactamente entre el borde del carburo y la matriz.

Como se observa en la figura 123, la geometría de los carburos tiene una forma muy irregular, y el ataque Beraha no consigue generar un recubrimiento total de la matriz.



Imagen 123 Ataque Beraha, vista en detalle de carburos primarios

Las zonas de la matriz más próximas a los carburos no se encuentran atacadas, esto puede ser debido a las diferencias en las composiciones químicas a lo largo de la superficie. Las zonas más próximas a los carburos tienen la peculiaridad de ser unas zonas con menor contenido en Cromo como se indica en la figura 124 por lo que tienen distinto potencial.

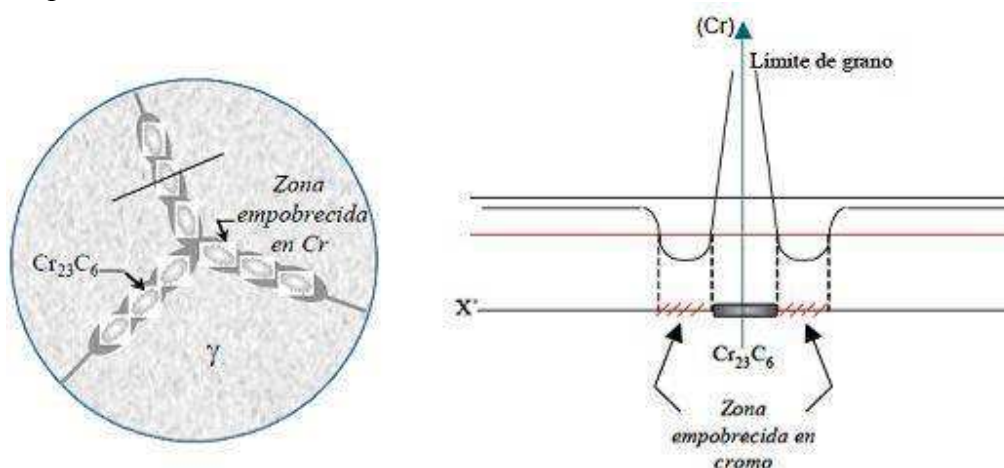


Imagen 124 Gráfica de contenido superficial en Cromo

El programa de análisis de imagen realiza una medición demasiado elevada del porcentaje de área del carburo por lo que no es un método de tinción válido.

A su vez como se observa en la imagen 125, se genera distinta coloración en función de la orientación de los granos. Según la información de la bibliografía la película es sensible a los planos de crecimiento de las redes cristalinas. Existe una relación entre la luminosidad del color, el color y el ángulo formado por el plano normal a la superficie, con el plano de crecimiento cristalino.

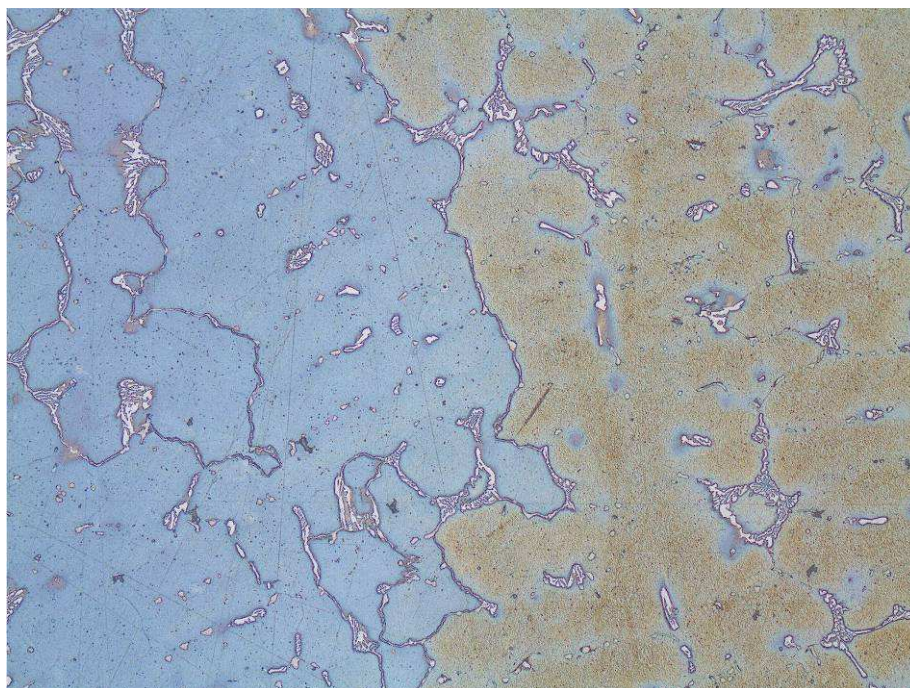


Imagen 125 Ataque Beraha, Vista en detalle de dos granos

El ataque Beraha presenta la ventaja de tener pocos reactivos. Solo varían el porcentaje de ácido clorhídrico y la cantidad de metabisulfito de potasio.

La mayor desventaja se encuentra en las limitaciones de aleaciones en las que puede ser usado. Es un ataque para aleaciones de acero inoxidable de grados bajos.

1.15 ATAQUE BERAHA MÁS CLORURO DE HIERRO

Durante los ensayos realizados se observan los mismos resultados en comparación al ataque Beraha tradicional sin adiciones. En el caso de la aleación G 4852 Micro este ataque sí genera una película de espesor mínimo necesario para obtener una visión de la matriz coloreada. Las aleaciones ET45 Micro y HTE aún con la adición de cloruro de hierro no se despasivan del mismo modo que el G 4852 Micro, por lo que no se ha conseguido generar una película en ellos. En este ataque se ha variado la composición química tanto del medio ácido como la cantidad de cada reactivo. Se ha estudiado el modo en el que interactúan los constituyentes en función de sus cantidades tratando de aportar una mayor cantidad moléculas despasivadoras, SO_2 , aportando mayor cantidad de bisulfito de potasio.

Aumentado la cantidad de metabisulfito de potasio se ven atacados de la misma manera los carburos que la matriz. Se concluye el estudio, observando que el SO_2 no es lo suficientemente corrosivo para generar películas de iones en las aleaciones de alto grado.

La ventaja de la adición de cloruro de hierro es la posibilidad de obtener una película de sulfuro en aceros inoxidables de grados intermedios. Grados que únicamente mediante el metabisulfito de potasio en medio ácido solamente no se podrían atacar.

Las desventajas de este ataque son las mismas que en el ataque Beraha sin adiciones. No se obtiene una diferenciación exacta entre carburos y matriz, una vez se haya generado la película.

1.16 ATAQUE BERAHA MÁS BIFLUORURO DE AMONIO

La finalidad de la adición de bifluoruro de amonio es aumentar la capacidad de ataque, para depositar una película en las aleaciones de aceros inoxidables de alto grado. Una vez probada la adición de cloruro de hierro y observar la falta de capacidad de corrosión, se adicionó bifluoruro de amonio.

En los ensayos realizados se ha podido observar como era un ataque válido para las aleaciones estudiadas. La película se generaba por igual en las distintas aleaciones. Aunque la situación más habitual era tratar de conseguir unos parámetros de repetibilidad aceptables. Conseguir que la disolución se encontrase en el rango de pH necesario para la creación de la película no era posible con una disolución reutilizada. La segunda muestra que se introduce en la disolución no es atacada de igual forma, puesto que el pH ha variado.

La principal ventaja es que mediante la adición de bifluoruro de amonio se consigue crear una película de sulfuro en las aleaciones inoxidables de alto grado. Esta adición sí consigue despasivar la matriz en las aleaciones resistentes a la corrosión.

Los inconvenientes para la realización del análisis de imagen en este tipo de ataque es la luminosidad del ataque. Debido a su intensidad de coloración genera en la transformación a blanco y negro de la fotografía, problemas con el análisis de área. Por otro lado, la diferencia en el color dentro de un mismo grano dificulta el contraste entre carburos y matriz.

Este ataque se diferencia del ataque Beraha clásico únicamente en el poder de corrosión. De la misma forma que los anteriores ataques Beraha, la película formada esta condicionada a la orientación cristalina. Su alta cantidad de reactivos a usar, puesto que produce una difícil repetibilidad.

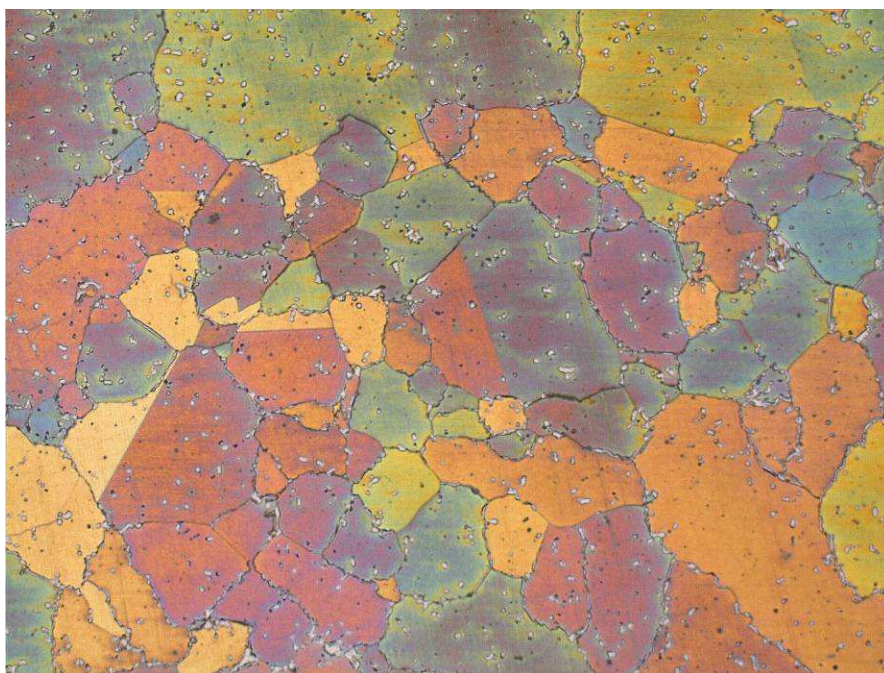


Imagen 126 Ataque Beraha+Bifluoruro de amonio. Vista de los granos



1.17 ATAQUE MURAKAMI

Realizados los ataques con las diferentes condiciones de ensayo y de composición, definidas en la norma E407, se ha pretendido buscar la formación de una película sobre los carburos. En un estudio realizado por Dulis y Smith para diferenciar entre ferrita, sigma y carburos, se concluyó que los carburos que se encuentran dentro de una matriz de austenita, que contengan titanio o niobio no se siempre son atacados consistentemente mediante el reactivo Murakami. En vista de los resultados del estudio se ha podido comprobar la veracidad de esta afirmación, puesto que en el mejor de los casos se ha obtenido un ataque que permite visualizar las diferentes fases. No se ha obtenido un ataque de formación de película que permita realizar un contraste de imagen.

Una ventaja a destacar es que mediante el ataque Murakami se pueden obtener resultados sobre aceros inoxidable de gran variedad de grados. Otra ventaja de este ataque es la versatilidad de condiciones por las cuales es posible la tinción de una misma fase. Variaciones en las cantidades de reactivos de este ataque permiten atacar diferentes fases. Se pueden atacar diferentes fases como carburos o fase sigma.

La mayor desventaja observada en los ensayos es la falta de eficacia para la formación de película sobre las aleaciones estudiadas.

La falta de película sobre los carburos impide el posterior estudio mediante análisis de imagen, no resulta efectivo pues no existe una diferencia de coloración entre fases.

1.18 ELECTROLÍTICO CON HIDRÓXIDO DE POTASIO

Este ataque fue ensayado para todos los materiales dando unos resultados diferentes para cada aleación. Como es previsible, cada aleación debido a su diferencia de composición química va a tener unas condiciones de ensayo diferentes dentro de un mismo tipo de ataque. La aleación HTE necesita un mayor tiempo de ataque que la aleación ET45 Micro, aunque en las dos se obtienen contrastes notables entre la matriz y los carburos.

En las muestras altamente carburizadas se observa como el espesor más carburizado no se ataca de igual forma. Cuando toda la muestra se encuentra atacada el espesor más carburizado presenta una tonalidad marrón. Este efecto siempre se ha observado en la zona de mayor contenido en carbono, con un porcentaje de área superior 35% de la imagen.

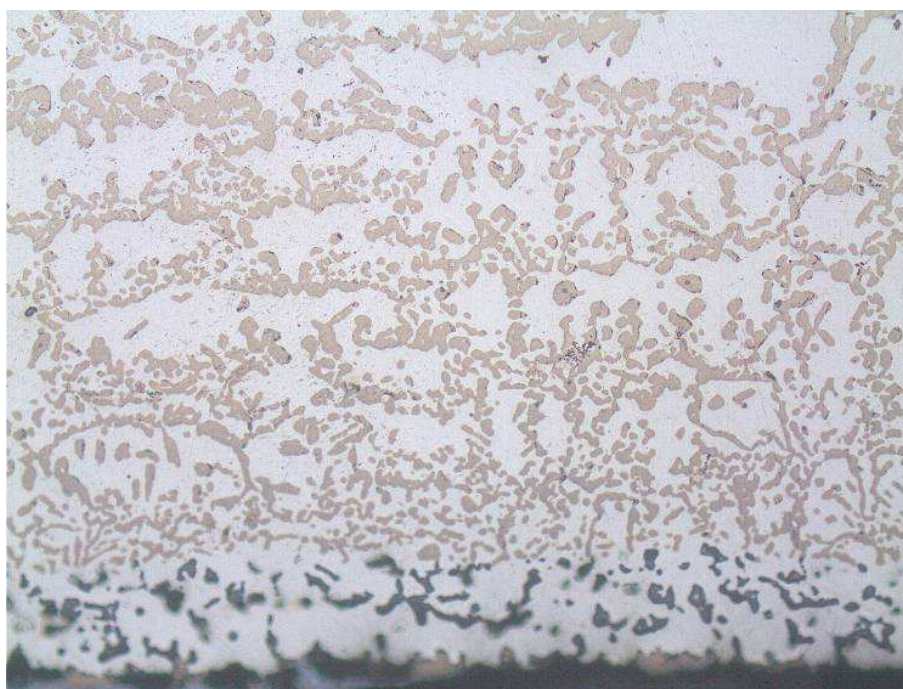


Imagen 127 ET45Micro 60s 1.8V Disolución 1N

La explicación de este fenómeno puede ser debida a el cambio de morfología de los carburos. El fenómeno de la carburización produce un ingreso de carbono, que como consecuencia modifica la morfología de los carburos. En estas temperaturas los carburos más próximos al lugar de entrada de la difusión de carbono pasan de ser $M_{23}C_6$ a M_7C_3 . Los carburos que adquieren la tonalidad marrón se les presupone una morfología M_7C_3 , este cambio de morfología implica una diferencia de potencial entre los carburos M_7C_3 y los $M_{23}C_6$, de tal forma que los M_7C_3 necesitan más tiempo para ser atacados. Cuando sucede este fenómeno es necesario tener que realizar 2 ataques para medir el espesor, porque la aparición de colores en una morfología M_7C_3 va a distinta velocidad de aparición respecto a la sucesión de color en una morfología $M_{23}C_6$.

El orden de aparición de una película normal es

Marrón → Amarillo → Rojo → Violeta → Azul → Verde → Blanco

En esta micrografía se observan en color violeta los carburos primarios envejecidos, en contraste se observa la matriz en blanco y óxidos en negro.

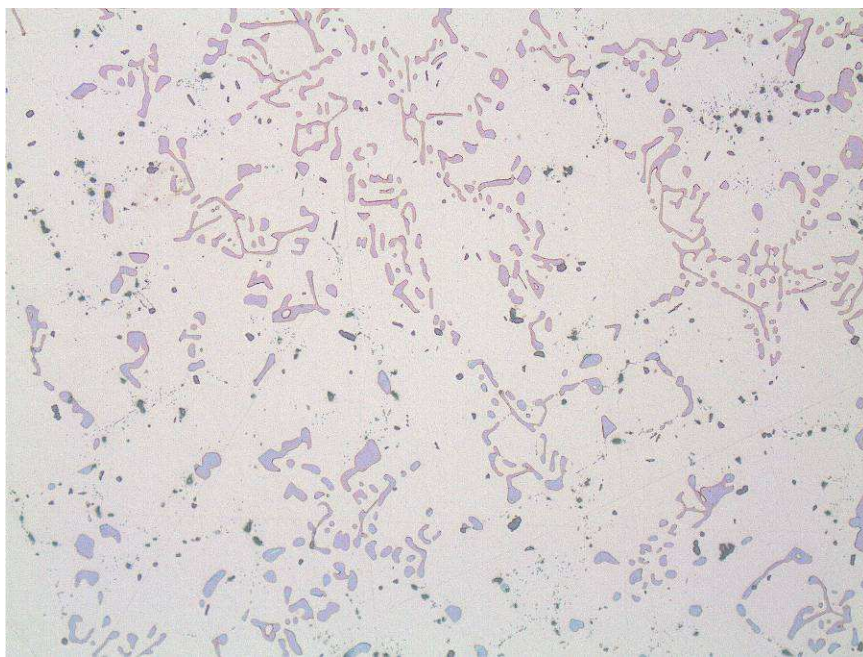


Imagen 128 HTE 70s 1.8V Disolución 1N

En la aleación G 4852 Micro con la misma concentración en la disolución, 1 N, se produce una creación de la película a gran velocidad. Para este ataque se disminuye la concentración de hidróxido de potasio. Realizando el ataque en una disolución con menor concentración de KOH, 0,5 N no se observa este problema. Esto es debido a la menor resistencia a la corrosión de esta aleación, produciendo que la velocidad de ataque es muy superior en comparación a las aleaciones restantes. Sería este el motivo por el que en 50 segundos, bajo las mismas condiciones, el ET45M se encuentre en el color Amarillo-Rojo y el G 4852 M se encuentre en el color Blanco.

La ventaja de este ataque es la obtención de un análisis de imagen preciso, en el que se obtiene un acentuado contraste entre carburos, matriz y óxidos. En este ataque no se oscurecen tanto los carburos, como en el caso del electrolítico de hidróxido de amonio, pudiendo distinguir el software entre óxidos y carburos.

1.19 ELECTROLÍTICO CON HIDRÓXIDO DE AMONIO

Así como el electrolítico de hidróxido de potasio, el ataque electrolítico con hidróxido de amonio ofrece un buen análisis de imagen. Es un ataque del tipo electrolítico de formación de película como en el caso anterior, pero con la diferencia de el voltaje aplicado. En este caso en voltaje necesario es de 6V. El aumento de potencial facilita la formación del efecto borde, imagen 129, donde se observa como las zonas más próximas al borde son más atacadas.



Imagen 129 G4852M electrolítico de hidróxido de amonio de 60s 6V Disolución 3%

Este efecto genera una heterogeneidad de colores en la zona próxima al borde de la muestra (imagen 129). Otro inconveniente es la luminosidad del color generado. Este efecto dificulta una medición precisa de área de carburo. Una solución encontrada ha sido el sobreataque. Mediante el sobreataque se elimina la alta luminosidad para obtener un naranja oscuro, como se aprecia en la imagen 130. Este color permite un realizar un contraste entre la matriz y carburo. Mediante el sobreataque se homogeniza el color de todos los carburos en la muestra.

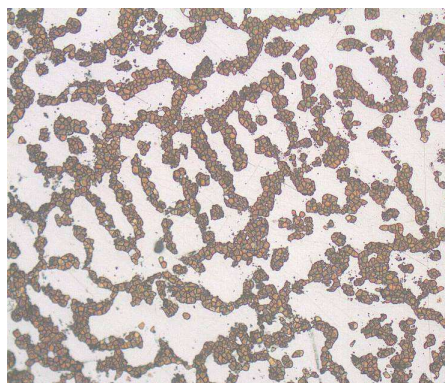


Imagen 130 G4852M electrolítico de hidróxido de amonio de 300s 6V Disolución 3%

Como contrapartida, los bordes de los carburos se oscurecen y el programa los contabiliza como óxidos, el error suele ser en torno a un 2%.

Un exceso de exposición de la muestra al ataque metalográfico produce un elevado espesor de película. Existe un espesor de película límite que produce fracturas en la película y se observa agrietada la película.

1.20 ELECCIÓN DEL ATAQUE METALOGRAFICO

En la elección del ataque metalográfico los factores más importantes fueron la calidad del contraste en el programa de análisis de imagen y la repetibilidad del método de ataque.

El ataque metalográfico que proporciona el mejor contraste en el análisis de imagen es un ataque sobre los carburos, puesto que el color es más homogéneo. Este fenómeno es debido a un similar potencial en los carburos a diferencia de las variaciones de potencial en la matriz. A diferencia del ataque sobre la matriz, el ataque sobre los carburos no se ve influenciado por las direcciones de la red cristalina. En la imagen se observa como las tonalidades de un color similar varían en los diferentes granos.

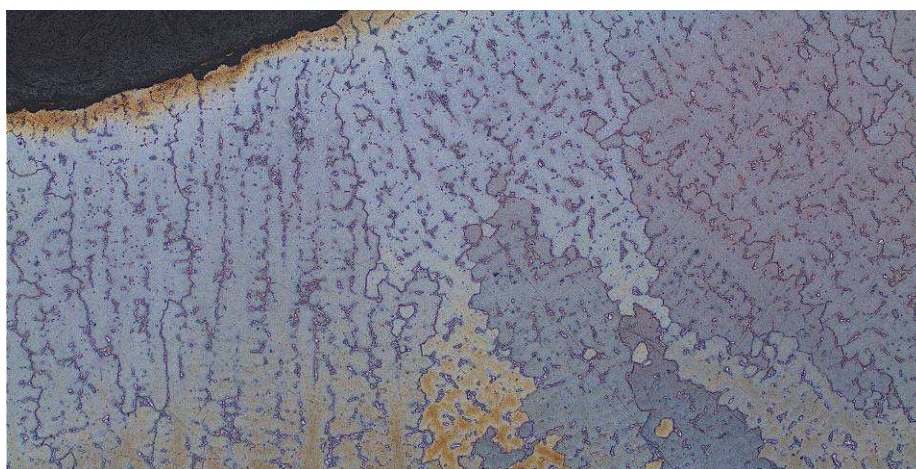


Imagen 131 G4852M Ataque Beraha, Diferenciación de color en función de la orientación cristalográfica

El ataque electrolítico es el método con mayor facilidad de repetición, debido a su menor número de variables que influyan en el resultado. Los ataques por inmersión probados presentaban distintas variables como son la cantidad de cada constituyente, la influencia que tenía cada constituyente respecto de los otros, el tiempo de ataque, el tiempo que permanecía útil el reactivo ya mezclado, el número de muestras que habían sido usadas en el mismo reactivo, la temperatura y el pH de la disolución. Mediante el ataque electrolítico se consigue reducir el número de variables, solo hay que controlar voltaje, concentración y tiempo. Por rapidez y sobre todo la repetibilidad, la elección fue el ataque electrolítico.

Una vez decidido el tipo de ataque, es necesario conocer la disolución que se utilizara en el ataque electrolítico. En vista a las descripciones antes comentadas, el ataque electrolítico con mayores ventajas para las aleaciones G4852M, ET45M y HTE, es el ataque electrolítico en disolución de hidróxido de potasio.

1.21 DETERMINACIÓN DE CONDICIONES DE ATAQUE

Para la determinación de las variables de un ataque electrolítico existen como se mencionaban anteriormente tres variables principales: Voltaje, concentración y tiempo.

1.21.1 Voltaje

En los ataques electrolíticos, un elevado voltaje siempre produce un exceso de ataque en las zonas exteriores de las muestras. Si el ataque es anódico se produce un ennegrecimiento de la matriz en la zona de los bordes debido al elevado espesor de la película generada.



Imagen 132 HTE 10% Ácido oxálico 6V 6 segundos

En los ataques electrolíticos catódicos el efecto borde se observa como el último color en aparecer dentro del orden de formación de la película. En el caso del ataque electrolítico con hidróxido de amonio será naranja oscuro y en el caso del hidróxido de potasio será blanco.

El potencial óptimo para el ataque con hidróxido de potasio es el de 1.8V. Este valor es obtenido de forma empírica tratando de buscar siempre el límite inferior del voltaje para la generación de la película. Se ha tratado de buscar siempre dicho límite para poder controlar el efecto borde.

El potencial óptimo para el ataque con hidróxido de amonio es de 5.8V. Este valor es obtenido de forma similar al anterior, buscando el límite inferior del voltaje de precipitación. En este caso, no para evitar el efecto borde sino para evitar el efecto de picaduras en la matriz.

1.21.2 Concentración

Las concentraciones estudiadas en el ataque electrolítico en disolución de hidróxido de potasio han sido varias en un rango de 0.5N a 10N. Se ha observado como la deposición se produce a concentraciones comprendidas entre 0.5N y 1N.

Las concentraciones estudiadas en el rango electrolítico en disolución de hidróxido de amonio han sido 3% y al 33%.

En la disolución al 33 % se genera una franja con menor espesor de película en una zona próxima al borde interior de la muestra y no se consigue una homogeneidad de color. Mediante una concentración menor la franja con menor espesor es más reducida y el color es homogéneo.

1.21.3 Tiempo

La última variable a determinar, es una de las más importantes, es el tiempo de reacción. Este parámetro no es fijo, depende del área de muestra que estemos atacando. Debido a esto para grandes área necesitamos más tiempo de ataque. Para un área de muestra de 255mm^2 , el tiempo de ataque está entorno a 60 segundos.

Una característica del ataque electrolítico es la posibilidad de repetición del ataque una vez que haya sido atacada con anterioridad, para que se siga formando la película. Se pueden sumar sucesivos ciclos de ataque hasta obtener el color deseado. El espesor de la película es determinado por el tiempo de ataque, por lo que podemos encontrar el color que deseemos dentro del orden de coloración. Para realizar el análisis de imagen son preferibles los colores aproximados a naranjas y azules, ya que tienen menos luminosidad y se pueden distinguir bien de la matriz.

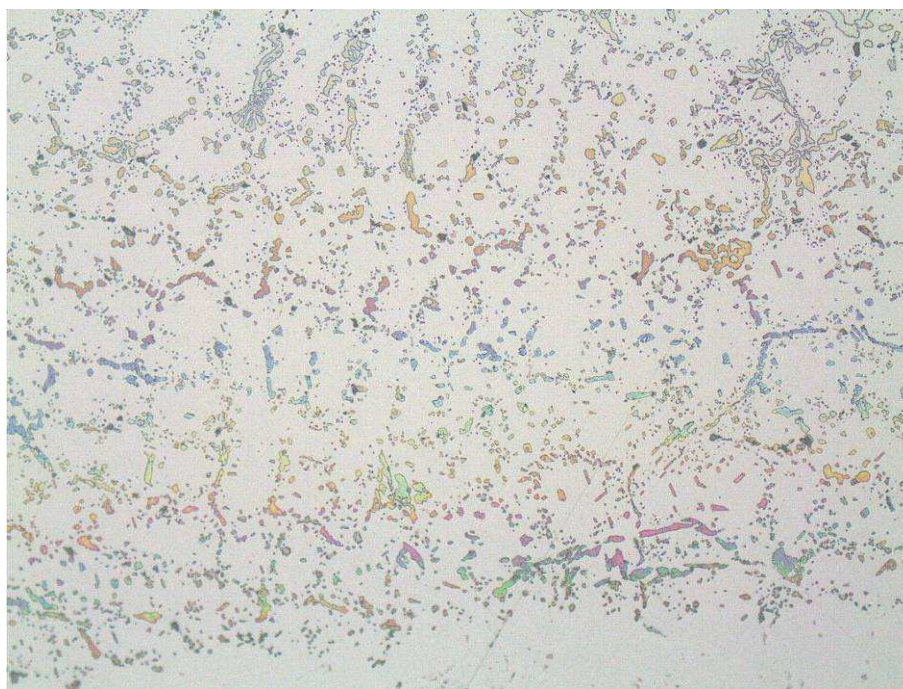


Imagen 133 Ataque electrolítico en disolución de hidróxido de amonio

La película es muy luminosa para tiempos bajos en disolución hidróxido de amonio comparado con el ataque electrolítico de hidróxido de potasio. Aunque el orden de



aparición de los colores sea muy similar al electrolítico de hidróxido de potasio, el brillo no lo es. El problema generado por un exceso de luminosidad sucede en la posterior transformación de la imagen a blanco y negro, donde los colores muy luminosos son transformados en grises claros similares al color de la matriz.

Un exceso de tiempo para generar un sobreataque solo es posible en el ataque electrolítico en disolución de hidróxido de amonio, debido a que el último color en observarse es el naranja oscuro y no hay tiempo límite superior de ataque.

1.22 ELECCIÓN DE SOFTWARE DE ANALISIS

Determinar que software va a ser usado es una decisión relevante a la hora de la obtención de los resultados. Se han probado diferente software de análisis de imagen. En un primer momento se optó por un módulo de análisis de partículas que contabilizara y caracterizara las partículas. Este módulo tiene la capacidad de definir el tamaño y la forma de las partículas a localizar.

Este módulo se encuentra disponible en el software de análisis libre “Image J”. La dificultad que presentaba la utilidad del módulo de análisis de partículas era la falta de precisión sobre la morfología de los carburos. Este módulo está diseñado para detectar y contabilizar partículas con una geometría regular, como pueden ser círculos o polígonos regulares. La geometría irregular de los carburos no es capaz de reconocerla.

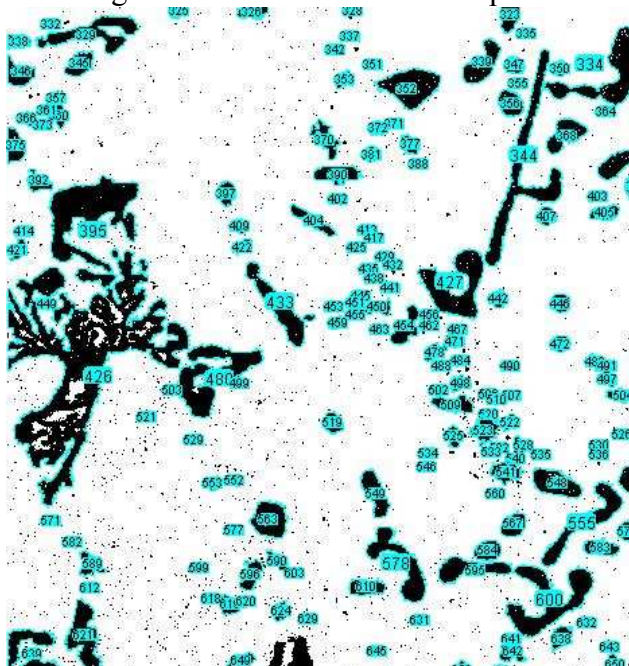


Imagen 134 Módulo de análisis de partículas

Este método tiene la ventaja de restringir el tamaño de las partículas a contabilizar. La utilidad de esta opción es considerable para no contabilizar la suciedad, representada como puntos negros dispersos por la matriz, como área de carburo. Como inconveniente se puede observar como en el carburo de gran tamaño a la izquierda de la imagen 134, marcado con el número 426, se contabiliza con un área superior a la real. Los huecos de estos carburos eutectoides no son identificados.

La otra opción es contabilizar el porcentaje de área de cada color sobre la imagen. El programa “Image J” solo es capaz de binarizar una imagen, es decir solo puede identificar dos fases. Esta restricción imposibilita distinguir entre óxidos, carburos y matriz, de tal forma que todo el óxido presente se contabiliza como área de carburo. Este error genera un aumento en el área contabilizado de carburo de un 2% aproximadamente.

El software “AnlisyS DOCU” no tiene límite en la creación de distintas fases, por lo que permite generar tres o más fases. Como gran ventaja de este método es la definición por parte del usuario de las fases. El usuario visualmente aprecia las fases y acota los rangos de color de las fases para que el programa los contabilice.

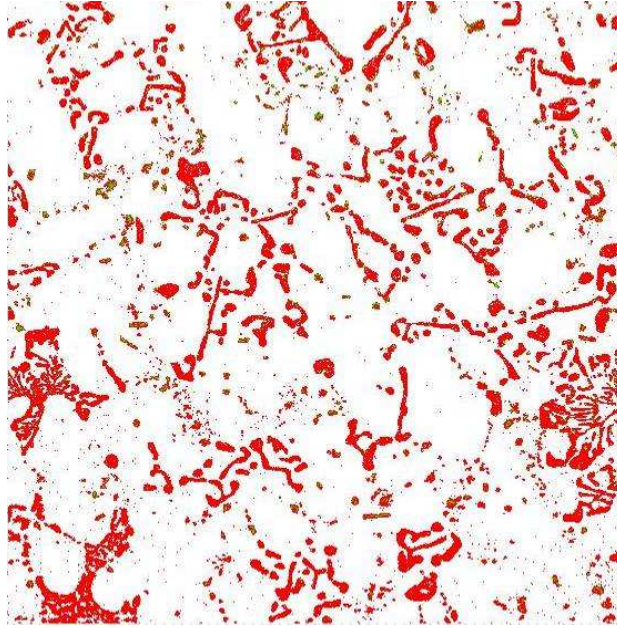


Imagen 135 Análisis de imagen HTE

Los carburos se representan con el color rojo, los óxidos con el color verde y la matriz con color blanco. La suciedad presente, si es que hubiera en la imagen, tienen generalmente un color oscuro que se contabilizaría como óxido. De esta forma, la medida de área de carburo no se ve falseada.

CONCLUSIONES

- Ninguno de los ataques por inmersión para revelar la estructura general o por inmersión de formación de película son adecuados para ser analizado mediante un programa de análisis de imagen.
- Se ha estudiado el ataque Beraha clásico y no genera una película de color homogéneo en ninguna de las aleaciones estudiadas. Esta diferencia de espesor de película implica diferentes tonalidades y fallos en la medición de fases.
- La adición de Cloruro férrico no mejora la capacidad de ataque del Beraha clásico, a diferencia de la adición de Bifluoruro de amonio que si lo hace.
- Los resultados más precisos se han extraído de los ataques electrolíticos de formación de película. Estos ataques han demostrado una repetibilidad muy elevada y control sobre la coloración obtenida como resultado.
- Se han encontrado dos ataques que generan una alta precisión, el electrolítico en disolución de hidróxido de amonio, que ataca el G4852M, y en disolución de hidróxido de potasio, que ataca el G4852M, ET45LC, ET45M y HTE.
- Comparando los ataques electrolíticos y los ataques por inmersión, se demuestra que los electrolíticos proporcionan mayor precisión para el análisis de fases.
- En la comparativa entre los ataques que resaltan la matriz o los ataques que resaltan los carburos, el resultado obtenido indica una mayor precisión en los ataques sobre los carburos.
- Se recomienda el ataque electrolítico en disolución de hidróxido de potasio por su capacidad de tinción y su versatilidad para ser usado en todas las aleaciones seleccionadas.
- De los dos programas de análisis de imagen estudiados, el módulo de análisis de partículas incluido en el software “Image J”, no es preciso debido a la morfología de los carburos estudiados en este trabajo. Solo detecta con precisión geometrías simples, como polígonos regulares.
- El módulo de análisis de fases en el programa “Analysis DOCU” a diferencia de “Image J” es específico para estudios metalográficos, por lo que se ha obtenido mejor precisión en el análisis de fases.
- El programa “Image J” tiene un módulo que facilita el conteo de partículas. La calibración los parámetros de medición de área se realizó sobre la medida obtenida mediante análisis de imagen automático.
- La elección del programa viene determinada por el análisis que deseemos realizar. Si se quiere realizar un cálculo manual se recomienda usar el programa



“Image J” con los parámetros descritos en los resultados. Si por el contrario, el cálculo se desea realizar de forma automática, el software más preciso ha demostrado ser el “Analysis DOCU”.

CONTINUIDAD DEL PROYECTO

Este estudio esta enmarcado en un proyecto de caracterización de la carburización. Dado que es un fenómeno de deterioro, con notable repercusión sobre la vida útil de la aleación, se busca un método que ofrezca un valor estimativo de contenido de carbono en menor tiempo que el método actual. Como se ha mencionado con anterioridad, el proceso de carburización implica una penetración de carbono en el material. Esta variación en la composición química es visible mediante microscopia óptica debido al aumento de área en los carburos. Actualmente se esta estudiando la relación entre el contenido de carbono a diferentes espesores de muestra y el área observada de carburo. Para realizar este estudio el primer paso era obtener mediciones precisas de área de carburo.

Como objetivo para el futuro proyecto se encuentra el establecer una ecuación que relacione el área de carburo medida con el contenido de carbono de la muestra. Asimismo estudiar también la disposición cristalina de los carburos, ya sean M_7C_3 o $M_{23}C_6$, debido a que cada tipo de morfología tiene distinto volumen.



BIBLIOGRAFÍA

1.23 LIBROS

- (1) ASM METAL HANDBOOK Vol 09. METALLOGRAPHY AND MICROSTRUCTURES. Ed. ASM International
- (2) ASM METALS HANDBOOK Vol. 7. ATLAS OF MICROSTRUCTURES OF INDUSTRIAL ALLOYS 8th EDITION. Ed ASM International
- (3) ASM SPECIALTY HANDBOOK NICKEL, COBALT, AND THEIR ALLOYS. Ed ASM International
- (4) ATLAS OF CREEP AND STRESS-RUPTURE CURVES. Howard E. Boyer. Ed. ASM International
- (5) CARBURIZATION Hans J. Grabke MTI Publications No. 52
- (6) COLOR METALLOGRAPHY. E. Beraha, B Shpigler. ASM International
- (7) GUIDE TO ETCHING SCECIALTY ALLOYS, Katharine B. Small, David A. Englehart
- (8) HIGH-TEMPERATURE CORROSION AND MATERIALS APPLICATIONS American Society for Metals
- (9) METALLOGRAPHY, PRINCIPLES AND PRACTICE, George F. Vander Voort. ASM International

1.24 ARTICULOS

- (10) ATLAS OF MICROSTRUCTURES FOR THE LASTEST HEAT RESISTANCE CAST ALLOYS. Karl-Winnacker-Institut der DECHEMA e.V
- (11) COLOR METALLOGRAPHY. George F. Vander Voort, Buehler Ltd. American Society for Metals 2004
- (12) CONSTITUTION OF CERTAIN AUSTENITIC STEELS. B. Hattersley and W. Hume-Rothery
- (13) CORRELATION BETWEEN GRAIN ORIENTATION AND THE SHADE OF COLOR ETCHING. Peter J. Szabo
- (14) EFFECTS OF SI CONTENT ON THE MICROSTRUCTURE OF MODIFIED HP AUSTENITIC STEELS Raul Alejandro Pedro Ibañez
- (15) ELECTROCHEMICAL PRINCIPLES OF ETCHING. D.W. Bloor
- (16) METALOGRAFÍA EN COLOR DE LOS ACEROS INOXIDABLES MEDIANTE LA TÉCNICA DE ATAQUE COLOREADO. C Fosca, C. Merino
- (17) POINTS TO BE CONSIDERED IN CARBURIZATION TESTING OF ALLOYS. H.J Grabke.

1.25 NORMAS

- (18) ASTM- E562 – 02 STANDARD TEST METHOD FOR DETERMINING VOLUME FRACTION BY SYTEMATIC MANUAL POINT COUNT
- (19) ASTM- E407 STANDARD PRACTICE FOR MICROETCHING METALS AND ALLOYS
- (20) ASTM- E3. STANDARD PRACTICE FOR PREPARATION OF METALLOGRAPHIC SPECIMENS



(21) ASTM- E691-99 STANDARD PRACTICE FOR CONDUCTING AN INTERLABORATORY STUDY TO DETERMINE THE PRECISION OF A TEST METHOD

(22) STANDARD TEST METHODS FOR MEASURING THE CARBURIZATION OF ALLOYS USED FOR ETHYLENE CRACKING FURNACE TUBES. NACE Standard TM 0498-2002